

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195393

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02 A
5/04		5/04
133/06		133/06
163/00		163/00
201/00		201/00
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 14 頁)		
(21) 出願番号	特願平9-1222	(71) 出願人 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月8日	(72) 発明者 福井 弘司 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内 (72) 発明者 中寿賀 章 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内 (72) 発明者 天野 裕文 兵庫県尼崎市潮江5-8-6 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化型粘接着シート及び部材の接合方法

(57) 【要約】

【課題】 常態においては初期粘着力に優れ、貼付前または貼付後に強固な接着加工条件を必要とせずに極めて簡単に硬化させ得る硬化型粘接着シートを得る。

【解決手段】 粘着性ポリマー、エポキシ基を有する化合物及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、光の照射により硬化し得る第1、第2の硬化型粘接着シート層を積層してなり、光照射後の第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ 、 $V_B$ が、 $V_B = (1.1 \sim 5) V_A$  の範囲とされている硬化型粘接着シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘着性ポリマー、エポキシ基を有する化合物及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、光を照射されることにより硬化し得る第1、第2の硬化型粘接着シート層を積層してなる硬化型粘接着シートであって、

光が照射される側に位置される第1の硬化型粘接着シ-

$$V_A = (\log G'(24) - \log G'(0)) / 24 \cdots (1)$$

第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_B$ は、第1の硬化型粘接着シートの硬化速度 $V_A$ の1.1～5.5倍の範囲にあることを特徴とする硬化型粘接着シート。

【請求項2】 第1、第2の硬化型粘接着シート層中の前記粘着性ポリマーが、アクリル系ポリマーであり、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物が光照射により活性化するオニウム塩化合物であることを特徴とする請求項1に記載の硬化型粘接着シート。

【請求項3】 前記第1の硬化型粘接着シート層におけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合が、粘着性ポリマー及びエポキシ基を有する化合物の合計100重量部に対し0.1～1.5重量部であり、

第2の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合が、前記第1の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合よりも大きく、かつ該第2の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合が、粘着性ポリマー及びエポキシ基を有する化合物の合計100重量部に対し、0.5～6.0重量部の範囲にある請求項1または2に記載の硬化型粘接着シート。

【請求項4】 第1の硬化型粘接着シート層中のエポキシ基の開環を誘発する化合物が、エポキシ基の転化率が0.1%以上、10.0%未満となるような活性を有し、

第2の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物は、エポキシ基の転化率が1.0%以上、50%未満であり、かつ第2の硬化型粘接着シートにおける上記エポキシ転化率が、第1の硬化型粘接着シートにおける前記エポキシ転化率よりも大きい請求項1～3のいずれかに記載の硬化型粘接着シート。

【請求項5】 第2の硬化型粘接着シート層中に含有されているエポキシ基を含有する化合物として、少なくとも1種類の脂環式エポキシ化合物が用いられていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硬化型粘接着シート。

【請求項6】 前記第1の硬化型粘接着シート層が塩基性化合物または求核性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硬化型粘接着シート。

【請求項7】 前記第2の硬化型粘接着シート層が、活性水素含有物または光増感剤をさらに含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の硬化型粘接着

\*ト層は、光照射前の周波数10Hz、0～50℃の温度範囲における動的剪断貯蔵弾性率を $G(0)$ 、光照射から24時間経過後の周波数10Hz、0～50℃の温度範囲における動的剪断貯蔵弾性率を $G(24)$ とした時に、下記の式(1)で表される硬化速度 $V_A$ が、0.01～0.2(hr<sup>-1</sup>)であり、

【数1】

※シート。

10 【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の硬化型粘接着シートにおいて、第2の硬化型粘接着シート層を一方の被着体に貼付した後であって、他方の被着体に第1の硬化型粘接着シート層側を貼り合わせる際に、硬化型粘接着シートに光を照射することを特徴とする部材の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】本発明は、硬化型粘接着シート及び部材の接合方法に関し、より詳細には、常態では粘着性を有し、貼付前または貼付後に光を照射することにより硬化され得る硬化型粘接着シート及び該硬化型粘接着シートを用いた部材の接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル系粘着剤は、耐熱性、耐候性、耐油性などに優れており、粘着力及び凝集力等の粘着特性にも優れているので、粘着テープ、両面粘着テープ、粘着シート、シーラント類などの粘着加工製品に広く使用されている。

30 【0003】しかしながら、上記粘着加工製品は、感圧性粘着力すなわち粘着力を発現させるために、粘着剤層が柔らかく設計されている。従って、接着剤のように高い剥離抵抗を発現することはできず、車両用鋼板、住宅、建築部材などに対する補強材の接合などのように、高い接合強度が求められる用途に用いることはできなかった。

40 【0004】そこで、上記のような用途に用い得るものとして、粘着剤の簡便な作業性と、接着剤並みの高度な接合強度や被膜強度を併せ持つ、いわゆる粘接着剤が提案されている。例えば、特開平2-272076号公報には、アクリル酸エステルモノマーとエポキシ樹脂とを含む光重合性組成物からなる感圧熱硬化性接着剤を用いた接着テープが開示されている。すなわち、上記光重合性組成物に光を照射してアクリル酸エステルモノマーを重合し、粘着性を発現させて被着体への粘着を可能とし、粘着後に加熱によりエポキシ樹脂を硬化させて強固な粘着力を得ることを可能とする接着テープが開示されている。

【0005】しかしながら、特開平2-272076号公報に記載の方法では、エポキシ樹脂を硬化させて強固な粘着力を得るのに熱を利用しているため、プラスチック

ク等の耐熱性に劣る材料を被着体として用いることができなかった。すなわち、被着体の材質が制限されるという問題があった。

【0006】他方、特公表5-506465号公報には、アクリル酸エステルモノマーのようなラジカル光重合成分と、エポキシ化合物のようなカチオン光重合成分と、有機金属錯塩開始剤とを含む感圧性接着剤組成物が開示されている。この感圧性接着剤組成物は、接着物の強度を高めるために提案されているものであり、感圧接着剤を製造する工程において紫外線を照射して、上記ラジカル光重合成分及びカチオン光重合成分の何れをも重合させている。すなわち、重合反応は感圧性接着剤を例えばシート状などに成形した際に完了しており、予め十分な強度を有するように構成されている。従って、被着体に接合する際には、感圧性接着シート自体の強度は高いものの、それ以上の接着強度の向上はもはや見込めない。

【0007】他方、エポキシ樹脂系接着剤は、その接着硬化物が、耐クリープ性、耐光性、耐水性、耐熱性、耐薬品性などにおいて優れており、接着強度が高く、金属、プラスチックまたはガラスなどの広範な材料を接合することができる。従って、従来、エポキシ樹脂系接着剤は、様々な接合用途において広く使用されている。

【0008】しかしながら、エポキシ樹脂系接着剤は、常温においては液状であるため、接着剤塗布時に塗布ムラが生じたり、過剰に塗布した際に接着剤の染み出しにより接合部分の外観が損なわれたり、一度塗布した面に再度塗布し直すことが困難であるという問題があった。

【0009】上記のような問題を解決するために、エポキシ樹脂系接着剤を予めシートまたはフィルム状に成形されたものが知られている（特開昭60-173076号公報）。しかしながら、従来のシート状エポキシ接着剤は、常温において固形であり、硬いため、初期粘着力が低く、仮止め性を有しないため接合時の作業性が十分でないという問題があった。

【0010】また、シート状エポキシ接着剤は、被着体に対する密着性をほとんど有しないため、高温高圧プレスのような過酷な接着加工条件を選択しなければならなかった。従って、このような加工条件に耐えることができない被着体や接合部材に適用することができなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、常態においては初期粘着力に優れており粘着シートとして簡便に用いることができ、貼付前または貼付後に過酷な接着加工条件を必要とせずに、極めて簡単に硬化させ得る\*

$$V_A = (\log G'(24) - \log G'(0)) / 24 \cdots (1)$$

【0017】第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度V<sub>A</sub>は、第1の硬化型粘接着シートの硬化速度V<sub>A</sub>の1/10～1/50の範囲にあることを特徴とする硬化型粘接着シ

\* 硬化型粘接着シート及び該硬化型粘接着シートを用いた部材の接合方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、未だ公知ではないが、粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する樹脂と、光を照射されることにより活性化され、エポキシ基の開環を誘発させる化合物とを含む硬化型粘接着シートを考案した。この硬化型粘接着シートでは、被着体に貼り付ける際には、粘着性ポリマーの粘着性により容易に粘着させることができ、被着体に貼り付ける前又は貼り付ける後に光を照射することによりエポキシの硬化反応が進行し、被着体に対して個々に接着され得る。この方法によれば、接着に際し、高温や高圧プレスといった過酷な接着加工条件を必要としない。また、常温付近の低温で硬化が進行するため、耐熱性が低い被着体や接合部材の接合にも用いることができる。

【0013】しかしながら、上記硬化型粘接着シートでは、光照射面側で硬化速度が早くなり、光照射後に被着体への貼付が可能な程度に十分に硬化型粘接着シートが柔軟である時間、すなわち貼付可能な時間が短くなったり、極端な場合には、光照射面側が被着体に貼付する前に硬化してしまい、十分な接着強度を得られないことがあった。

【0014】そこで、本願発明者は、この光照射面側における硬化速度の進行に伴う問題を解決すべく鋭意検討した結果、粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂及び光を照射されてエポキシ基の開環を誘発させる化合物を含む硬化型粘接着シートにおいて、光を照射される側の面について硬化速度を遅くするように構成すれば、この問題を解決し得るのではないかと考え、本発明をなすに至った。

【0015】すなわち、請求項1に記載の発明は、粘着性ポリマー、エポキシ基を有する化合物及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、光を照射されることにより硬化し得る第1、第2の硬化型粘接着シート層を積層してなる硬化型粘接着シートであって、光を照射される側に位置される第1の硬化型粘接着シート層は、光照射前の周波数10Hz、0～50℃の温度範囲における動的剪断貯蔵弾性率をG(0)、光照射から24時間経過後の周波数10Hz、0～50℃の温度範囲における動的剪断貯蔵弾性率をG(24)とした時に、下記の式(1)で表される硬化速度V<sub>A</sub>が、0.01～0.2(hr<sup>-1</sup>)であり、

【0016】

【数2】

※ートである。

【0018】請求項2に記載の発明においては、第1、第2の硬化型粘接着シート層中の粘着性ポリマーが、ア

クリル系ポリマーにより構成され、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物が光照射により活性化するオニウム塩化合物であることを特徴とする。

【0019】請求項3に記載の発明では、第1の硬化型粘接着シートにおいてエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合が、粘着性ポリマー及びエポキシ基を有する化合物の合計100重量部に対し0.1～1.5重量部であり、第2の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合が、上記第1の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合よりも大きく、かつ0.5～6.0重量部であることを特徴とする。

【0020】請求項4に記載の発明は、第1の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物が、エポキシ基の転化率が0.1%以上、10.0%未満となるような活性を有し、第2の硬化型粘接着シート中のエポキシ基の開環を誘発する化合物による上記エポキシ転化率が、第1の硬化型粘接着シートにおける上記エポキシ転化率よりも大きくかつ第2の硬化型粘接着シートにおける上記エポキシ基の開環を誘発する化合物が、エポキシ基の転化率が1.0%以上、50%未満となるような活性を有することを特徴とする。なお、エポキシ基の転化率の測定方法については、後述する。

【0021】請求項5に記載の発明では、第2の硬化型粘接着シート層中に含有されているエポキシ基を含有する樹脂として、少なくとも1種類の脂環式エポキシ化合物が用いられていることを特徴とする。

【0022】請求項6に記載の発明は、第1の硬化型粘接着シート層が塩基性化合物または求核性化合物をさらに含有することを特徴とする。請求項7に記載の発明は、第2の硬化型粘接着シート層が、活性酸素含有物または光増感剤をさらに含有することを特徴とする。

【0023】請求項8に記載の発明に係る部材の接合方法は、請求項1～7のいずれかに記載の硬化型粘接着シートにおいて、第2の硬化型粘接着シート層を一方の被着体に貼付した後、他方の被着体に第1の硬化型粘接着シート層側を貼り合わせる際に硬化型粘接着シートに光を照射することを特徴とする。

【0024】以下、本発明の詳細を説明する。

#### 第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度

本発明に係る硬化型粘接着シートは、上記のように第1、第2の硬化型粘接着シート層を積層した構造を有し、各硬化型粘接着シート層の動的剪断貯蔵弾性率の変化速度、すなわち硬化速度が、上記のように限定されていることを特徴とする。

【0025】従って、光を照射された後の硬化速度が、第1の硬化型粘接着シート層において第2の硬化型粘接着シート層よりも遅くされているので、第2の硬化型粘接着シート側から被着体に貼付した後に、第1の硬化型粘接着シート層を別の被着体に貼付する前又は貼付した

後に光を照射しても、第1の硬化型粘接着シート層では硬化が急速に進行しないので、別の被着体に対して確実に粘接着される。

【0026】この場合、光を照射する前に、第2の硬化型粘接着シート層を被着体に貼付しているのので、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度は速いが、被着体と第2の硬化型粘接着シート層とを十分に密着させ得る。

【0027】本発明では、第1の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ が、 $0.01 \sim 0.2 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$ とされており（但し、 $hr$ は時間）、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度を $V_B$ とした時に、 $V_B$ は $V_A$ の1.1～5倍とされている。これは、 $V_B$ が $V_A$ の5倍を超えると、光照射後に第1の硬化型粘接着シート層側から被着体に貼付しようとした場合には、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度が早くなりすぎ、硬化型粘接着シート全体にまで影響を及ぼして、固くなってしまい、貼付可能な状態にある時間が短くなり、確実に密着させ難くなるからである。

【0028】他方、 $V_B$ が $V_A$ の1.1倍未満の場合には、光が照射される側に位置されている第1の硬化型粘接着シートで硬化が第2の硬化型粘接着シートの硬化と差がなく進行するので、光照射後に第1の硬化型粘接着シート層を第2の硬化型粘接着シート層よりも柔軟な状態として貼り合わせを容易とするという本発明の本来の効果が十分に得られなくなる。

【0029】また、第1の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ が $0.01 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$ より小さいと硬化速度が遅すぎ、被着体の接合後に数週間に及ぶ養生を行ったとしても、十分な接着強度には達せず、後硬化性粘接着材としての実用に供せない。

【0030】一方、 $V_A$ が0.2より大きいと、硬化速度が速すぎるため、光照射から数分後には、表面の粘着性が損なわれ、たとえ接合できたとしても、もはや、十分な接着強度は得られない。

【0031】好ましくは、本発明にかかる硬化型粘接着シートにおいては、光照射前において $0 \sim 50^\circ\text{C}$ における周波数10Hz下での動的剪断貯蔵弾性率 $G'(0)$ は $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa}$ の範囲とされ、より好ましくは、 $10^3 \sim 10^5 \text{ Pa}$ とされる。硬化型粘接着シート全体において、 $G'(0)$ が $10^3 \text{ Pa}$ より小さいと、凝集力が低下し、硬化型粘接着シートを被覆している離型フィルムからの剥離が困難となることがあり、かつ硬化型粘接着シートを切断加工したり、スリットを形成したりする際に、接着剤の糸引きが生じ難くなることがある。また、上記硬化型粘接着シート全体の動的剪断貯蔵弾性率 $G'(0)$ が $10^6 \text{ Pa}$ より大きくなると、初期粘着力が低減し、貼り合わせが困難となることがある。

#### 【0032】動的剪断貯蔵弾性率の制御

本発明において、第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度を目的の範囲に制御する方法、すなわち上記動

的剪断貯蔵弾性率の変化速度を制御する手段については、特に限定されず、第1、第2の硬化型粘接着シート層に配合される成分やその添加量を変えることにより容易に達成することができる。

【0033】例えば、硬化型粘接着シートに添加される後述のエポキシ基の開環を誘発する化合物の添加量を第1、第2の硬化型粘接着シートにおいて異ならせる方法が挙げられる。この方法では、エポキシ基の開環を誘発する化合物が含有されている量の多い側において、光吸収によって生成したカチオン活性基濃度が高くなり、反応速度が増大する。従って、エポキシ基の開環を誘発する化合物の含有量を、第1の硬化型粘接着シート層に比べて第2の硬化型粘接着シート層において多くすれば良く、同じ化合物を用いる場合には、第2の硬化型粘接着シート層におけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の濃度が、第1の硬化型粘接着シート層における濃度に対して1.1～5倍の濃度となるように添加すればよい。

【0034】また、別法として、第1の硬化型粘接着シート層中に活性が相対的に低いエポキシ基の開環を誘発する化合物を添加し、第2の硬化型粘接着シート層に相対的に活性の高いエポキシ基の開環を誘発する化合物を添加する方法が挙げられる。この方法によれば、比較的カチオン活性度が低い第1の硬化型粘接着シート層においても、エポキシ基の開環を誘発する化合物を高濃度に分散させ得るため、第1の硬化型粘接着シート層における硬化反応を均一に進行させることができ、硬化後に高い接着強度を得ることができる。

【0035】さらに他の方法として、第1の硬化型粘接着シート層に、反応速度が相対的に遅いエポキシ基を有する樹脂を配合し、第2の硬化型粘接着シートに反応速度が相対的に大きなエポキシ基を有する樹脂を配合する方法が挙げられる。

【0036】また、第2の硬化型粘接着シート層に、硬化反応を促進する添加物を添加する方法も挙げられ、このような添加物としては、連鎖移動性を有するものが好ましく、例えば、後述の活性水素を含む官能基を有する化合物や光増感剤などを用いることができる。連鎖移動性を有する添加物を用いた場合、ポリマー成長末端からプロトンなどの低分子カチオンを成長末端とする確率を高めることができ、それによって硬化反応速度を高めることができる。

【0037】さらに別法として、第1の硬化型粘接着シート層中に、逆に、硬化反応を抑制するような添加物を添加する方法も挙げられる。このような反応速度を抑制する添加物としては、カチオン成長反応を抑制・停止する能力を有する化合物が挙げられ、例えば、後述の塩基性化合物や求核性化合物などを用いることができる。

#### 【0038】粘着性ポリマー

本発明において、上記粘着性ポリマーは、硬化型粘接着シートに初期粘着力を与え、粘着シートとして用いるこ

とを可能とするために用いられている。

【0039】粘着性ポリマーは、上記エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物とマクロ相分離を起こさない限り、これらと相溶性を有するものであってもよく、非相溶性のものであってもよい。ここで、マクロ相分離とは、粘着性ポリマーが、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物と完全に相分離する現象をいい、粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂またはエポキシ基の開環反応を誘発する化合物の何れかまたは全てが透明性のある状態で分離する状態をいい、ミクロ相分離による単に白濁しただけの状態とは異なる状態をいうものとする。

【0040】本発明において用い得る粘着性ポリマーについては、上記のようにエポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物とマクロ相分離を起こすものでない限り、従来より粘着剤を構成するのに用いられている適宜の高分子量ポリマーを用いることができる。このような粘着性ポリマーの例としては、アクリル系ポリマー、ポリエステル類、ポリウレタン類、シリコン類、ポリエーテル類、ポリカーボネート類、ポリビニルエーテル類、ポリ塩化ビニル類、ポリ酢酸ビニル類、ポリイソブチレン類などを挙げることができ、また、粘着性ポリマーは、これらのポリマーの主成分としてのモノマーを含む共重合体であってもよい。

【0041】粘着性ポリマーの分子量は大きいものが好ましく、その重量平均分子量は10万～500万の範囲が好ましく、より好ましくは、20万～300万、さらに好ましくは60～200万である。粘着性ポリマーの重量平均分子量が10万未満の場合には、硬化型粘接着シートの凝集力が不足し、貼付時に糸引きを生じて剥離することがあり、500万を超えると、粘着性ポリマーとエポキシ基を有する樹脂とを含む組成物の粘度が高くなり、シート成形できなくなることがある。

【0042】上述した種々のポリマーの中でも、従来より優れた初期粘着力を発揮するために粘着剤の主成分として慣用されており、かつ粘着物性の制御が容易であるため、請求項2に記載のようにアクリル系ポリマーを用いることが好ましい。

【0043】上記アクリル系ポリマーの構造については特に限定はされず、例えば、単重合体構造、ランダム共重合体構造、ブロック共重合体構造、交互共重合体構造、立体規則性構造、多分岐構造、星形構造、樹状構造、ラダー構造、環状構造、ヘリックス構造など、任意である。

【0044】上記アクリル系ポリマーのより好ましい例としては、(メタ)アクリル酸エステルからなるユニットをアクリル系ポリマー中に20重量%以上含む重合体であり、アルキル基の炭素数1～14であるアルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)の重合体または共重合体が挙げられる。

【0045】また、上記共重合体としては、アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)と、該アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)と共重合可能な不飽和結合を有するビニルモノマー(b)との共重合体が挙げられる。このような共重合体の製造方法は特に限定されず、ラジカル重合、アニオン重合、配位重合、光重合などの公知の方法により製造され得る。

【0046】上記アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、シクロペンチルアクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレートなどを例示することができる。

【0047】上記ビニルモノマー(b)としては、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物であれば特に限定されないが、硬化型粘接着シートの貯蔵安定性を高めるためには、硬化型粘接着シートに含まれているエポキシ基と非反応性のビニルモノマーが好ましい。

【0048】上記のような観点から、アクリル酸、メタクリル酸のようなカルボキシル基含有ビニルモノマーや酸無水骨格を有する無水マレイン酸などのビニルモノマーを用いることは好ましくはない。

【0049】上記ビニルモノマー(b)の例としては、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、イソボルタニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、N-アクリロイルモルフォリン、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジンなどを挙げることができる。

【0050】より好ましくは、上記粘着性ポリマーとして、請求項3に記載のように、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を光ラジカル重合させて得られたアクリル系ポリマーが用いられる。この場合には、光重合性組成物に、光を照射することにより光ラジカル重合でアクリル系ポリマーが得られる。従って、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物と共に、上記アクリル系ポリマー及び光ラジカル重合開始剤を光重合性組成物中に含有させておけば、光を照射することにより、容易に本発明に係る硬化型粘接着シートを得ることができる。

【0051】また、後述するように、上記エポキシ基の開環反応を誘発する化合物として光カチオン反応重合開始剤を用いた場合には、硬化型粘接着シートの硬化についても光を照射することにより行い得る。すなわち、光を照射するという単一の手法を採用するだけで、上記光重合性組成物から本発明に係る硬化型粘接着シートを得ることができるだけでなく、さらに、使用に際しての硬

化型粘接着シートの硬化も果たし得る。もっとも、この場合には、光ラジカル重合によりアクリル系ポリマーを形成する際に照射する光と、硬化型粘接着シートを硬化させる際に照射する光とは、波長領域の異なるものを用いることが必要である。

【0052】また、エポキシ基を開環させる反応を誘発するには、上記光ラジカル重合の場合よりも大きなエネルギーを必要とする。従って、より好ましくは、上記光ラジカル重合に際しては、360nm以上の波長領域の光を照射して光ラジカル重合を行い、エポキシ基の開環反応を誘発する場合には、360nm未満の波長の光を用いることが望ましい。

【0053】360nm以上の波長領域の光により活性化される上記光ラジカル重合開始剤としては、360nm以上の波長の光により活性化されるものでなくてはならず、また、360nm未満の光でエポキシ基の開環反応を誘発する化合物へのエネルギー移動を起こさない化合物が好ましい。このような光ラジカル重合開始剤の好ましい例としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタールなどのケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシドなどを挙げることができる。

【0054】上記光重合開始剤の例の中でも、特に、360nmを超える波長領域の光に対する吸光係数が高いアシルフォスフィンオキシド、アシルフォスフォナート、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシドが好ましい。

【0055】上記光ラジカル重合において光照射に用いるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプなどを用いることができる。なお、第1, 第2の硬化型粘接着シート層に用いられる粘着性ポリマーは、同一であってもよく、異なってもよい。

【0056】エポキシ基を有する化合物

本発明の硬化型粘接着シートにおいて用いられる上記エポキシ基を有する化合物は、光が照射された場合にエポキシ基の開環反応を誘発する化合物の作用により、開環重合し、硬化型粘接着シートを硬化させるために用いられている。

【0057】上記エポキシ基を有する化合物としては、

エポキシ基を含有するものであれば特に限定されない。例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物等、グリシジリアミン系化合物が挙げられる。

【0058】好ましくは、請求項5に記載のように、第2の硬化型粘接着シート層においては、上記エポキシ基を有する樹脂として、少なくとも1種類の脂環式エポキシ樹脂が用いられる。これは、上記各種エポキシ樹脂の中でも脂環式エポキシ樹脂は硬化反応速度が早いいため、第2の硬化型粘接着シート層に脂環式エポキシ樹脂を用いることにより、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_B$ を第1の硬化型粘接着シートの硬化速度 $V_A$ よりも容易に速くすることができる。

【0059】第2の硬化型粘接着シート層に脂環式エポキシ樹脂を含有させる場合、脂環式エポキシ樹脂のみを含有させてもよく、他のエポキシ樹脂を併用してもよい。また、第1の硬化型粘接着シート層には、脂環式エポキシ樹脂を含有させないか、あるいは含有させたとしても、第2の硬化型粘接着シート層における濃度よりも低くなるように配合すればよい。このように第2の硬化型粘接着シート層において、硬化反応速度の高い脂環式エポキシ樹脂を用いることにより、第2の硬化型粘接着シートの上記硬化速度 $V_B$ を相対的に高めることが容易となる。

【0060】エポキシ基の開環反応を誘発する化合物  
本発明の硬化型粘接着シートでは、上記エポキシ基を有する化合物のエポキシ基を開環反応させて重合させることにより、硬化が進行する。このエポキシ基の開環を誘発するために、上記のようにエポキシ基の開環反応を誘発する化合物が配合されており、このような化合物としては、光を照射されることによりエポキシ基の開環を誘発する任意の化合物が用いられる。

【0061】より具体的には、光によりエポキシ基の開環反応を誘発する化合物としては、例えば、紫外線などの光によりエポキシ基を開環重合させる光カチオン重合触媒が挙げられ、オニウム塩類、有機金属錯体類などを用いることができる。

【0062】好ましくは、請求項2に記載のように、第1、第2の硬化型粘接着シート層に含まれる上記エポキシ基の開環を誘発する化合物として、オニウム塩化合物が用いられる。すなわち、硬化反応を進行させるために照射される光としては、エネルギー強度が高く、エポキシ基の開環を速やかに進行させる360nm未満の波長の紫外線が用いられるが、このような波長の紫外線の照射により活性化されるエポキシ基の開環を誘発する化合物としては、オニウム塩化合物が好適に用いられる。

【0063】上記オニウム塩化合物は熱に対して安定であるため、光照射前の硬化型粘接着シートの貯蔵安定性を高める得る上でも有利であり、しかも成長末端の構造

は常温で反応するほど活性であり、かつ停止反応である失活もないため、光照射後及び貼り合わせ後の硬化反応が常温で確実に進行し得る。

【0064】上記オニウム塩化合物としては、具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などを挙げることができる。より具体的には、例えば、オプトマーSP-150（旭電化工業社製）、オプトマーSP-170（旭電化工業社製）、UVE-1014（ゼネラルエレクトロニクス社製）、CD-1012（サートマー社製）などの市販の化合物を用いることができる。

【0065】上記光照射に用いられるランプとしては、波長360nm以下に発光分布を有するものが用いられ、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプなどを用いることができる。この場合、表層だけの硬化を防止し、内部硬化を実現するには、320nm以下の光をカットして照射してもよい。

【0066】請求項3に記載の発明にかかる硬化型粘接着シート

請求項3に記載の発明では、第1の硬化型粘接着シート層におけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合が、粘着性ポリマー及びエポキシ基を有する化合物の合計100重量部に対し、0.1～1.5重量部とされており、第2の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の割合が、粘着性ポリマー及びエポキシ基を有する化合物の合計100重量部に対し、0.5～6.0重量部の範囲とされており、かつエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合は、第2の硬化型粘接着シートの方が、第1の硬化型粘接着シートの場合に比べて高くされている。

【0067】すなわち、請求項3に記載の発明では、第2の硬化型粘接着シート中のエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合を相対的に高くし、それによって請求項1に記載の第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ 、 $V_B$ の関係を満たすように構成されている。

【0068】なお、第1の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物の配合割合が0.1重量部未満の場合には、第1の硬化型粘接着シートにおいて光を照射した後の硬化が十分に進まないことがあり、硬化型粘接着シートによる接着力を十分に高め得ないことがあり、1.5重量部を超えると、第1の硬化型粘接着シート層の硬化が速くなり、第1の硬化型粘接着シート側において光照射後に被着体に貼付する作業が困難となることがある。

【0069】第2の硬化型粘接着シートにおいてエポキシ基の開環を誘発する化合物の割合が0.5重量部未満の場合には、第2の硬化型粘接着シートにおいて光照射



後の硬化反応を十分に進行させ難くなり、かつ第1の硬化型粘接着シート層よりも硬化速度を高めることが困難となることがあり、6.0重量部を超えると、硬化速度が速くなりすぎ、硬化型粘接着シート全体の柔軟性が損なわれて被着体に対する貼付作業を行ない難いことがある。

【0070】請求項4に記載の発明

請求項4に記載の発明では、第1の硬化型粘接着シート層中のエポキシ基の開環を誘発する化合物が、エポキシ転化率が0.1%以上、10.0%未満となるような活性を有するように構成されており、他方、第2の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物が、エポキシ転化率が1.0%以上、50%未満となるような活性を有するように構成されている。また、第2の硬化型粘接着シートにおけるエポキシ基の開環を誘発する化合物が、エポキシ転化率が第1の硬化型粘接着シート層の場合よりも高くなるように構成されており、\*

$$\text{エポキシ転化率}(\%) = \{ (V_0 - V) / V \} \times 100 \cdots (2)$$

【0073】なお、第1の硬化型粘接着シート層において、エポキシ転化率が0.1%未満となる程度にしかエポキシ基の開環を誘発する化合物が用いられていない場合には、第1の硬化型粘接着シート層における光照射後の硬化が不十分となることがあり、10.0%を超えると、硬化が進みすぎ、第1の硬化型粘接着シート層側から光照射後に被着体に貼付する作業が困難となることがある。

【0074】他方、第2の硬化型粘接着シートにおいて、上記エポキシ転化率が1.0%未満となるような程度にしかエポキシ基の開環を誘発する化合物が用いられていない場合は、第2の硬化型粘接着シートにおける硬化反応が十分に進行せず、所望の接着強度を得ることができないことがあり、かつ第1の硬化型粘接着シート層に比べて第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度を高めることが困難となり、50%を超えるエポキシ転化率となるようにエポキシ基の開環を誘発する化合物が用いられている場合には、第2の硬化型粘接着シートにおける硬化反応が速く進みすぎ、第1の硬化型粘接着シート側を被着体に貼付する際に硬化型粘接着シート全体が硬くなりすぎ、貼付作業を円滑に行えないことがある。

【0075】請求項6に記載の発明における塩基性化合物

請求項6に記載の発明では、第1の硬化型粘接着シート層に、塩基性化合物がさらに含有されている。この塩基性化合物は、第1の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ を抑制するために添加されるものであり、該塩基性化合物としては、第1の硬化型粘接着シート層における硬化速度を抑制し得る限り、適宜の塩基性化合物を用いることができ、例えばエステル系化合物、エーテル系化合物、アミド系化合物、アミン系化合物、スルフィド系化合物、ホスフィン系化合物などを例示することができ

\*それによって、第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ 、 $V_B$ が請求項1に記載の関係を満たすように構成されている。

【0071】なお、上記エポキシ基の転化率は、以下の測定方法により得られる値である。転化率の測定…硬化型粘接着シート層を得た後、塩酸ジオキサン法による滴定によりシート層中の単位重量当たりのエポキシ基数を算出する。これを、 $V_0$  (モル/g)とする。次に、硬化型粘接着シート層に365nmの波長を有し、強度が25mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を1分間照射した直後30分以内に、上記と同様に塩酸ジオキサン法による滴定により単位重量当たりのエポキシ基量を測定する。これを、 $V$  (モル/g)とする。エポキシ樹脂転化率(%)は、照射前後のエポキシ基数 $V_0$ 及び $V$ から下記の式(2)で求められる。

【0072】

【数3】

※る。

【0076】塩基性化合物を第1の硬化型粘接着シート層に配合させる割合については、請求項1に記載の発明のように、第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ 、 $V_B$ を設定し得るように選ばれ、この配合割合については、第1、第2の硬化型粘接着シート層の組成により変動するため、一義的には定め得ない。

【0077】請求項7に記載の発明における活性水素含有物

請求項7に記載の発明では、第2の硬化型粘接着シート層に、活性水素含有物がさらに含有され得る。この活性水素含有物は、第2の硬化型粘接着シート層における上記硬化速度 $V_B$ を、第1の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ よりも大きくするために配合されるものである。

【0078】このような化合物としては、活性水素を含む官能基を有する限り、特に限定されるものではないが、水酸基、カルボキシル基、フェノール基などを含む適宜の化合物を挙げることができる。もっとも、エポキシ基を有する化合物との反応性が高い化合物については、硬化型粘接着シートの貯蔵安定性を低下させる恐れがある。従って、活性水素を有する官能基を持つ化合物としては、貯蔵安定性を高めるためには、水酸基を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール等のアルキルアルコール類；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジオール類；グリセリン等のポリオール類；水酸基を有する高分子類などを好適に用いることができる。

【0079】活性水素含有物の第2の硬化型粘接着シート層への配合割合についても、第1、第2の硬化型粘接着



着シートの組成によって変動するため一義的には定め得ないが、上記第1、第2の硬化型粘接着シート層における上記硬化速度 $V_A$ 、 $V_B$ が請求項1に記載の発明における上記特定の範囲となるように用いられる。

【0080】請求項7に記載の発明における光増感剤請求項7に記載の発明では、第2の硬化型粘接着シート層に、光増感剤がさらに含有され得る。この光増感剤は、第2の硬化型粘接着シート層における硬化速度 $V_B$ を、第1の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ よりも大きくするために用いられている。すなわち、光増感剤を第2の硬化型粘接着シート層に配合することにより、光照射による硬化速度を第1の硬化型粘接着シート層に比べて高めることができる。

【0081】好ましい光増感剤としては、照射される紫外線を吸収し、そのエネルギーをエポキシ基の開環を誘発する化合物に転移できる能力に優れているものが挙げられ、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン系のものが挙げられる。また、 $\alpha$ -アシロキシムエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノン、4',4''-ジエチルイソフタロフェノン等が挙げられる。

#### 【0082】配合割合

本発明に係る硬化型粘接着シートにおいて、第1、第2の硬化型粘接着シート層を構成するための、各成分の配合割合については、上記硬化速度 $V_A$ 、 $V_B$ を満たすように適宜定められ、特に限定されるものではない。もっとも、好ましくは、第1、第2の硬化型粘接着シート層の何れにおいても、粘着性ポリマー100重量部に対し、エポキシ基を有する化合物は10~300重量部の範囲で配合される。

【0083】エポキシ基を有する化合物の配合割合が10重量部未満の場合には、光を照射して硬化させたとしても、十分な接着強度を得ることができないことがあり、300重量部を超えると、粘着性ポリマーの相対的な配合割合が低下し、十分な初期粘着力を得られないことがある。

【0084】エポキシ基の開環を誘発させる化合物については、第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度

$V_A$ 、 $V_B$ を上記特定の範囲とし得る限り、特に限定されるものではないが、例えば、第1、第2の硬化型粘接着シート層において同一のエポキシ基の開環を誘発する化合物を用い、かつエポキシ基の開環を誘発させる化合物を第1、第2の硬化型粘接着シート層において等しい量を添加する場合には、粘着性ポリマー100重量部に対し、0.01~5重量部程度の範囲とすることが好ましい。エポキシ基の開環を誘発させる化合物の配合割合が0.01重量部未満の場合には、光を照射しても、エポキシ基の開環反応を十分に進行させることができないことがあり、接着強度の高い接着硬化物を得ることができないことがあり、5重量部を超えて配合したとしても、エポキシ基を有する化合物の硬化を進行する作用がそれ以上高まらず、逆に初期粘着力が低下することがある。

【0085】また、本発明に係る硬化型粘接着シートでは、上記粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環を誘発する化合物の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の粘着付与樹脂、増量剤等を適宜配合してもよい。

【0086】例えば、本発明の硬化型粘接着シートの粘着性を向上させる目的で、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、C5系またはC9系の石油樹脂、クロマン樹脂等の粘着付与樹脂を添加してもよい。

【0087】特に、被着体がポリオレフィン類の場合には、強い接着力を発現させることができるという点で、ロジン系樹脂及び石油樹脂が好ましい。また、塗工性を向上させる目的で、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレングム、ブチルゴム等の増粘剤、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン等のチキソトロップ剤、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー等の増量剤等を添加してもよい。

【0088】さらに、粘接着シートとした場合に高強度の剪断接着力を付与する目的で、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーン等の無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズ等の有機球状体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーン等の有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース等の単繊維等を添加してもよい。

【0089】上記ガラス繊維を配合する場合、繊維状のチップを組成物中に添加することが可能であるが、ガラス織布に上記光重合性組成物などを含浸して重合することにより、非常に高強度の剪断接着力を得ることができる。

#### 【0090】硬化型粘接着シートの製造

本発明に係る硬化型粘接着シートの製造方法については、特に限定されず、溶剤コーティング、押出塗工、カレンダー法、UV重合法などが好ましく用いられる。

【0091】溶剤コーティング法は、粘着性ポリマー、

エポキシ基を有する化合物及びエポキシ基の開環を誘発させる化合物を有機溶媒に溶解し、基材上に塗布し、乾燥することによってシート成形する方法である。また、押出塗工法やカレンダー法は、ホットメルト性のある重量平均分子量数万〜50万程度の粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する化合物と、エポキシ基の開環を誘発する化合物とを含む組成物を加熱熔融し、基材上に熔融塗布装置を用いて塗布する方法である。

【0092】この方法では、第1、第2の硬化型粘接着シート層のように組成の異なる多層構造のシート成形は、多層押出塗布装置を用いて簡単に成形することができ、好ましい。もっとも、加熱工程を経るため、熱活性化しやすいエポキシ基の開環を誘発する化合物やエポキシ樹脂の成形には不適当である。

【0093】UV重合法では、例えばアクリルモノマーを主成分とする組成物に光ラジカル重合開始剤と、エポキシ基を有する化合物と、エポキシ基の開環を誘発させる化合物とを混合し、基材上に塗布した後、エポキシ基の開環を誘発させる反応を引き起こさないが、アクリルモノマーを光ラジカル重合させる反応を引き起こす波長領域の光を照射し、アクリル系ポリマーをシート内で生成させ、硬化型粘接着シートとする方法である。この方法によれば、凹厚膜の硬化型粘接着シートを容易に成形することができ、かつ加熱工程を必要としないため、熱活性化しやすいエポキシ基の開環を誘発する化合物やエポキシ基を有する化合物の成形に適している。また、上記UV重合法を用いて、第1、第2の硬化型粘接着シート層を積層したシートを成形するには、低温で多層押出塗布方式などを用いればよい。

【0094】なお、溶剤コーティング法やUV重合法を用いる場合、場合によっては、硬化型粘接着シートに凝集力を付与するために、架橋剤を加えて架橋を施してもよい。このような架橋剤としては、溶剤コーティング法では、多価イソシアネート化合物、多価アジリジン化合物、メラミン系架橋剤などを用いることができ、あるいは紫外線や電子線を照射することにより架橋を施してもよい。

【0095】UV重合法で用い得る架橋剤としては、例えば、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、あるいはその他のエポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどを挙げることができる。

【0096】なお、第1、第2の硬化型粘接着シート層の何れか一方のみを架橋してもよく、双方を架橋しても

よい。また、架橋剤を配合することより、硬化型粘接着シートの硬化前の耐熱性を高めることができるとともに、硬化前では、凝集力が高められるため、硬化過程における被着体に対する硬化型粘接着シートの密着力を高めることができる。

#### 【0097】粘接着部材

本発明に係る硬化型粘接着シートは、被着体に接合部材を貼り合わせるに際し、その間に介在させるために、そのままの形態で両面粘着テープのように用いられるものであってもよく、あるいは基材の少なくとも一面に粘着剤層として形成されて基材付きの粘接着部材として構成されているものであってもよい。

【0098】なお、後者では、第2の硬化型粘接着シート層側から基材に積層されて基材付きの粘接着部材として構成されている。従って、硬化のために光を照射した場合、表層側の第1の硬化型粘接着シート層では硬化が急速に進行しないため、十分な柔軟性及び初期粘着力を有する時間、いわゆる可貼り合わせ時間を長くすることができると共に、光が届き難い第2の硬化型粘接着シート層についても十分な柔軟性を有するため、凹凸などの表面の粗い被着体に対して硬化型粘接着シートを十分に密着させることができる。

【0099】上記基材としては、レーヨン系もしくはセルロース系などの各種不織布、ポリエチレン、ポリエステル、セロハン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミドなどの各種合成樹脂よりなるフィルムもしくはシート、発泡ポリエチレン、発泡ウレタン、ネオプレン発泡体、発泡塩化ビニル、発泡ポリスチレンなどの各種発泡体、ポリスチレン、ABS、アクリル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの各種合成樹脂よりなる樹脂板、銅、ステンレス、銅、アルミニウムなどの各種金属からなるシートもしくは板、ガラス、木材、紙、布、タイル、石膏ボード、軽カル板などを用いることができ、特に限定されるものではない。また、基材の形状についても、シート状や板状などの薄いものに限られず、角柱状、棒状、球状、非球面表面を有する形状など任意である。

#### 【0100】請求項8に記載の発明にかかる部材の接合方法

請求項8に記載の発明では、本発明にかかる硬化型粘接着シートを用いて部材を接合するに当たり、第2の硬化型粘接着シート層をまず一方の被着体に貼付し、しかる後、他方の被着体に第1の硬化型粘接着シート層側を貼付する。この場合、第1の硬化型粘接着シート層側の貼付の前または貼付後に光を照射することにより、硬化型粘接着シート全体の硬化が進行することになる。

【0101】この方法では、第2の硬化型粘接着シート層は、硬化速度 $V_B$ が相対的に高いが、光の照射前に第2の硬化型粘接着シート層を一方の被着体に貼付しているため、第2の硬化型粘接着シート層の粘着力を利用し

て一方の被着体に容易に貼付することができる。加えて、光の照射は、第2の硬化型粘接着シート層を一方の被着体に貼付した後に、第1の硬化型粘接着シート層側から行われる。従って、第1の硬化型粘接着シート層側を他方の被着体に貼付する前に光を照射したとしても、第1の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_A$ が相対的に低い場合、第1の硬化型粘接着シート層はその初期粘着力を失わない。また、光が届き難い第2の硬化型粘接着シート層においても、硬化が急速には進まないで、全体として十分な柔軟性を有する。

【0102】よって、光照射後に第1の硬化型粘接着シート層側から他方の被着体に確実に粘着させることができる。また、第1の硬化型粘接着シート層側を他方の被着体に貼り合わせた後に光を照射する場合においても、第1の硬化型粘接着シート層の初期粘着力を利用して、第1の硬化型粘接着シート層側を他方の被着体に容易に粘着させることができる。

【0103】そして、上記光の照射により、第1、第2の硬化型粘接着シート層における硬化反応が進行するため、双方の被着体が硬化型粘接着シートを介して強固に接合されることになる。

【0104】すなわち、請求項8に記載の発明にかかる接合方法を用いれば、第2の硬化型粘接着シート層側を予め被着体に貼付した後に光を照射するため、第1の硬化型粘接着シート層表面側から光を照射したとしても、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_B$ が相対的に高い場合、光が届き難い第2の硬化型粘接着シート層においても、第1の硬化型粘接着シート層に遅れることなく硬化が進行する。従って、硬化型粘接着シート全体の硬化がほぼ均一に完了し、双方の被着体同士が強固に接合されることになる。

#### 【0105】作用

本発明にかかる硬化型粘接着シートは、上記のように動的剪断貯蔵弾性率の変化速度、すなわち硬化速度が異なる第1、第2の硬化型粘接着シート層を積層した構造を有し、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度を相対的に高めている。

【0106】従って、光が照射される側が第1の硬化型粘接着シート層側であるため、光照射面側における急速な硬化反応を抑制することができる。よって、第1の硬化型粘接着シート層側の貼付可能時間、すなわち光照射から貼付までの時間を長くできると共に、光が照射された側の粘着面の被着体に対する粘着性（凹凸面などに対する密着性）が改善される。しかも、硬化型粘接着シート全体としては硬化反応がほぼ均一に進行し、接着強度を効果的に高めることが可能となる。

#### 【0107】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることに、本発明を明らかにする。

【0108】（実施例1）2Lセパブルフラスコ内

で、グリシジルメタクリレート30g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）50g、エポキシ樹脂（新日本理化社製、商品名：BEO-60E）20g、光ラジカル重合開始剤〔ビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド〕（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア1700）0.1g及び光カチオン重合開始剤（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）0.5gを均一になるまで攪拌混合し、次に窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0109】上記光重合性組成物を、表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレート（以下、PET）フィルムに、塗工後の厚みが150 $\mu$ mとなるように塗工し、さらに塗工された光重合性組成物膜上に表面が離型処理された別のPETフィルムを被覆し、一対のPETフィルム間に光重合性組成物が積層された積層体を得た。

【0110】上記積層体に、400nmに最大発光波長を有する蛍光灯を用いて、360nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、光強度が1mW/cm<sup>2</sup>となるようにして、5分間照射し、第1の硬化型粘接着シート層を得た。

【0111】次に、上記と同様にして、すなわち、2Lセパブルフラスコ内で、グリシジルメタクリレート30g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）40g、エポキシ樹脂（新日本理化社製、商品名：BEO-60E）20g、脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学社製、商品名：セロキサイド）10g、光ラジカル重合開始剤〔ビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド〕（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア1700）0.1g及び光カチオン重合開始剤（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）0.5gを均一になるまで攪拌混合し、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。この光重合性組成物を用いたことを除いては、上記と同様にして一対のPETフィルム間に厚さ150 $\mu$ mの光重合性組成物層が挟持された積層体を得、さらに第1の硬化型粘接着シート層を作製した場合と同様にして光を照射し、第2の硬化型粘接着シート層を得た。

【0112】上記第1、第2の硬化型粘接着シート層を含む積層体から、それぞれ、一方のPETフィルムを剥離し、露出された第1、第2の硬化型粘接着シート層同士を重ね合わせ、硬化型粘接着シートを得た。

【0113】上記のようにして得た硬化型粘接着シートの接着力として、剪断接着力及びT剥離力をJIS Z 0237に準拠して測定した。すなわち、硬化型粘接着シートの第2の硬化型粘接着シート層側をステンレス

板に貼付した後、第2のステンレス板を第1の硬化型粘接着シート層に貼付する前、または貼付後に硬化型粘接着シートに300nm以上、350nm未満の光強度が0.05mW/cm<sup>2</sup>以上、照射時間30秒となるように光を照射した後、第2のステンレス板に第1の硬化型粘接着シート層を貼り合わせて7日間養生した後の剪断接着力とT剥離力の値を表2に示した。

【0114】表2においては、ブランクのための光を照射しないで貼り合わせた場合、光を照射して直ぐに、貼り合わせた場合、光を照射して5分後に貼り合わせた場合、光を照射して30分後に貼り合わせた場合の各値を示した。なお、表1には、実施例1の硬化型粘接着シートにおける第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度V<sub>A</sub>、V<sub>B</sub>を示す。

【0115】(実施例2)第1の硬化型粘接着シート層の作製に際し、塩基性化合物としてN、N-ジブチルホルムアミド0.1gを添加した組成物を用いたことを除いては、実施例1と同様にして第1の硬化型粘接着シート層を得た。また、第2の硬化型粘接着シート層の作製に際しては、脂環式エポキシ樹脂を用いずにエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート828)の配合量を50gに変更したことを除いては、実施例1の場合と同様にして第2の硬化型粘接着シート層を得た。

【0116】上記のようにして得た第1、第2の硬化型粘接着シート層を用い、実施例1と同様にして硬化型粘接着シートを作製し、かつ実施例1と同様にして評価した。実施例2の硬化型粘接着シートにおける第1、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度V<sub>A</sub>、V<sub>B</sub>を表1に、接着力評価の結果を下記の表2に示す。

【0117】(実施例3)第1の硬化型粘接着シート層については、実施例1で用意したものをを用いた。第2の硬化型粘接着シート層については、脂環式エポキシ樹脂に替えて、ポリプロピレングリコール(日本油脂社製、商品名:ユニオールD-400)10gを用いたことを除いては、実施例1と同様にして第2の硬化型粘接着シート層を得た。

【0118】上記のようにして得た第1、第2の硬化型粘接着シート層を用いて実施例3の硬化型粘接着シートを実施例1と同様にして作製し、かつ評価した。実施例3の硬化型粘接着シート層の第1、第2の硬化型粘接着シート層における硬化速度V<sub>A</sub>、V<sub>B</sub>を表1に、接着力評価を下記の表2に示す。

\* 【表1】

項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
変化速度V (hr <sup>-1</sup> )	第1の硬化型粘接着シート層	0.08	0.03	0.08	0.08
	第2の硬化型粘接着シート層	0.10	0.08	0.11	0.13

\*【0119】(実施例4)第1の硬化型粘接着シート層については、実施例1と同じものを用いた。第2の硬化型粘接着シート層については、エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート828)の配合量を50gに変更とし、脂環式エポキシ樹脂を用いずに、光増感剤(旭電化社製、商品名:SP-100)0.05gを配合したことを除いては、実施例1と同様にして第2の硬化型粘接着シート層を得た。

【0120】上記のようにして得た第1、第2の硬化型粘接着シート層を用い、実施例1と同様にして実施例4の硬化型粘接着シートを得、実施例1と同様にして評価した。結果を下記の表1、表2に示す。

【0121】(比較例1)2Lセパラブルフラスコ内で、グリシジルメタクリレート30g、エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート828)50g、エポキシ樹脂(新日本理化学社製、商品名:BE0-60E)20g、光ラジカル重合開始剤(ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド)(チバガイギー社製、商品名:イルガキュア1700)0.10g及び光カチオン重合開始剤(旭電化工業社製、商品名:オプトマーSP-170)0.5gを均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることにより溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0122】上記光重合性組成物を、表面が離型処理されたPETフィルム上に塗工後の厚みが300μmとなるように塗工し、さらに塗工された光重合性組成物層の上に表面が離型処理された別のPETフィルムを被覆し、積層体を得た。このようにして得られた積層体に、400nmに最大発光波長を有する蛍光灯を用い、360nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、光強度が1mW/cm<sup>2</sup>となるようにして、5分間照射し、硬化型粘接着シートを得た。

【0123】一方のPETフィルムを剥離して硬化型粘接着シートの一方面をステンレス板に貼付した後、硬化型粘接着シートに300nm以上、350nm未満の光強度が0.05mW/cm<sup>2</sup>以上の光を30秒照射し、別のステンレス板を硬化型粘接着シートの他面に貼り合わせ、所定時間養生した。この接合方法における常温剪断接着力及びT剥離力を実施例1と同様にして測定した。結果を下記の表1及び表2に示す。

【0124】

23

24

項 目		実 施 例				比較例
		1	2	3	4	1
剪 断 接 着 力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	充分照射せずに貼合	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6
	照射直後被着体貼合	21	25	23	23	23
	照射5分後被着体貼合	22	23	24	25	10
	照射30分後被着体貼合	22	23	22	22	9.0
T 剥 離 力 (kgf/25mm)	充分照射せずに貼合	0.6	0.7	0.5	0.6	0.5
	照射直後被着体貼合	1.2	1.2	1.0	1.1	1.1
	照射5分後被着体貼合	1.1	1.2	1.1	1.1	0.6
	照射30分後被着体貼合	1.1	1.0	1.0	1.2	0.6

【0126】表2から明らかなように、照射を行わずに貼付したブランクについては、実施例1～4及び比較例1の何れの粘接着シートでも、硬化が進行しないため、剪断接着力及びT剥離力が非常に小さかった。

【0127】また、比較例1では、照射直後に第2のステンレス板に硬化型粘接着シートの照射面とは反対側の面を貼付した場合には、7日間養生後の剪断接着力及びT剥離力は良好であったが、照射5分後及び30分後に貼付した場合には、7日間養生しても剪断接着力及びT剥離力が非常に小さかった。

【0128】これに対して、実施例1～4では、第2の硬化型粘接着シート層の硬化速度 $V_B$ が相対的に高くされているためか、照射直後だけでなく、照射後5分及び30分経過した後に第2のステンレス板に貼付した場合であっても、7日間養生した後に、硬化型粘接着シート全体の接着力が効果的に高められていることがわかる。

【0129】上記結果は、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、比較例1の場合には、粘接着シートの硬化速度が速すぎるため、照射から数分後には、表面の粘着性が損なわれ、被着体に貼り合わせた際に、十分に被着体との密着性が得られなくなり、その結果、粘接着シートの硬化が十分に進行したとしても、被着体との十分な接合強度が得られにくくなるものと考えられる。

【0130】（実施例5）グリシジルメタクリレート30重量部、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）100重量部、光ラジカル重合開始剤（チバガイギー社製、イルガキュア1700）0.05重量部及び光カチオン重合開始剤（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）0.3重量部を均一に混合してなる光重合性組成物を用意し、表面が離型処理された一対のPETフィルム間において約100 $\mu$ mの厚みとなるように成膜し、さらに400nmの\*

\*波長を有し、光強度が1.0mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を15分間照射し、第1の硬化型粘接着シート層を得た。

【0131】グリシジルメタクリレート30重量部、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）100重量部、光ラジカル重合開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア1700）0.05重量部及び光カチオン重合開始剤（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）2.0重量部を均一に混合してなる光重合性組成物を用意し、表面が離型処理された一対のPETフィルム間において約100 $\mu$ mの厚みとなるように成膜し、400nmの波長を有し、光強度が1.0mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を15分間照射し、第2の硬化型粘接着シート層を得た。上記のようにして得た第1、第2の硬化型粘接着シート層を用い、実施例1と同様にして積層し、硬化型粘接着シートを得た。

【0132】（実施例6）光カチオン重合開始剤の配合割合を0.5重量部としたことを除いては、実施例5と同様にして第1の硬化型粘接着シート層を作製した。なお、この光カチオン重合開始剤のエポキシ転化率を測定したところ、3.1%であった。

【0133】光カチオン重合開始剤として、旭電化工業社製、商品名：SP-171を0.5重量部用いたことを除いては、実施例5と同様にして第2の硬化型粘接着シート層を得た。なお、この光カチオン重合開始剤SP-171のエポキシ転化率は、7.0%である。上記のようにして得た第1、第2の硬化型粘接着シート層を用い、実施例5と同様にして積層し、硬化型粘接着シートを得た。

【0134】（比較例2）グリシジルメタクリレート30重量部、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）100重量部、光ラジカル重合開始剤（チバガイギー社製、商品名：イルガキュア1700）0.05重量部及び光カチオン重合開始剤（旭

電化工業社製、商品名：オプトマーSP-171) 0.5重量部を配合してなる光重合性組成物を、表面が離型処理された一対のPETフィルム間に約100 $\mu$ mの厚みとなるように成膜し、400nmの波長を有し、光強度が1.0mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を15分間照射し、単一層からなる硬化型粘接着シートを得た。

【0135】実施例5、6及び比較例2で得られた各硬化型粘接着シートについて、JISZ 0237に準じて常温T剥離力及び常温剪断接着力を測定した。接着に際しては、一方の被着体としての第1のステンレス板に、実施例の硬化型粘接着シートでは第2の硬化型粘接着シート層側を貼付し、しかる後、第1の硬化型粘接着シート層側から波長365nm、強度25mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を0.5分照射し、照射後10以内に第1の硬化型粘接着シート層側に第2のステンレス板を貼付し、JISZ 0237に準じて圧着した。また、圧着後、23℃及び相対湿度65%の条件で7日間養生した後、常温T剥離力及び常温剪断接着力を測定した。結果を下記の表3に示す。

【0136】

【表3】

	剪断接着力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	T剥離力 (kgf/25mm)
実施例5	15.0	2.0
実施例6	14.6	2.0
比較例2	10.8	1.5

【0137】単一層からなる比較例2の硬化型粘接着シートでは、7日間養生した後においても、常温剪断接着力及びT剥離力の何れにおいても実施例5、6で得た硬化型粘接着シートに比べて低かった。これは、実施例5、6では、光の照射面とは反対側の第2の硬化型粘接着シート層側の硬化速度V<sub>B</sub>が高くなるように、上記の

ように光カチオン重合開始剤の配合割合及び種類が選択されているためと考えられる。

【0138】

【発明の効果】請求項1に記載の発明にかかる硬化型粘接着シートでは、被着体に貼付する際には、粘着性ポリマーの作用により、十分な初期粘着力及び凝集力を有するため、容易に貼付することができ、かつ光を照射してエポキシ基の開環重合を励起することにより、硬化反応が進行し、十分な接着強度を得ることができる。

10 【0139】しかも、第1の硬化型粘接着シート層においては硬化反応が急速に進行しないため、他方の被着体に対して第1の硬化型粘接着シート層を容易にかつ確実に粘着させることができる。すなわち、光照射から第1の硬化型粘接着シート層側の貼り合わせまでの時間を長くしても、第1の硬化型粘接着シートを確実にかつ強固に被着体に貼付することができ、可使時間の延長を図ることが可能となる。

20 【0140】従って、表面に凹凸を有する被着体に対しても、第1、第2の硬化型粘接着シート層の何れをも確実に粘着させることができ、かつ光の照射により硬化型粘接着シート層全体を確実に硬化させることができる。

【0141】よって、請求項1に記載の発明にかかる硬化型粘接着シートを用いれば、様々の被着体を容易にかつ強固に接合することができ、かつ耐熱性の低い被着体の接合にも好適に用いることができる。

30 【0142】請求項8に記載の発明にかかる接合方法では、本発明にかかる硬化型粘接着シートを用いて接合するに当たり、第2の硬化型粘接着シート層をその初期粘着力及び凝集力を利用して一方の被着体に容易に貼付することができ、しかる後、第1の硬化型粘接着シート層側を他方の被着体に貼付する際に光を照射しているため、第1の硬化型粘接着シート層の初期粘着力及び凝集力を利用して他方の被着体に容易に貼付することができ、かつ光の照射により硬化型粘接着シート全体が確実に硬化される。

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] About the junction method of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet and a member, more, by the ordinary state, this invention has adhesiveness in a detail and relates to the junction method of the member using the hardened type pressure sensitive adhesive sheet and this hardened type pressure sensitive adhesive sheet which may be hardened by irradiating light before pasting or after pasting at it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the acrylic binder is excellent in thermal resistance, weatherability, oil resistance, etc. and excellent also in adhesion properties, such as adhesion and cohesive force, it is widely used for adhesion processing products, such as an adhesive tape, a pressure sensitive adhesive double coated tape, a pressure sensitive adhesive sheet, and sealants.

[0003] However, in order for the above-mentioned adhesion processing product to make pressure-sensitive adhesive strength, i.e., adhesion, discover, the binder layer is designed softly. Therefore, high exfoliation resistance could not be discovered like adhesives and it was not able to use for the use asked for a high bonding strength like the junction of reinforcing materials to the steel plate for vehicles, a residence, the Building Department material, etc.

[0004] Then, the so-called adhesive having about the same advanced bonding strength and coat intensity as adhesives is proposed as the simple workability of a binder as what can be used for the above uses. For example, the adhesive tape using the pressure-sensitive thermosetting adhesive which becomes JP,2-272076,A from the photopolymerization nature constituent containing an acrylic-ester monomer and an epoxy resin is indicated. That is, the adhesive tape which irradiates light, carries out the polymerization of the acrylic-ester monomer to the above-mentioned photopolymerization nature constituent, is made to discover adhesiveness, enables adhesion to an adherend, and makes it possible to stiffen an epoxy resin by heating and to obtain firm adhesive strength after adhesion is indicated.

[0005] However, since heat was used for making JP,2-272076,A harden an epoxy resin by the method of a publication, and obtaining firm adhesive strength, material inferior to thermal resistance, such as plastics, was not able to be used as an adherend. That is, there was a problem that the quality of the material of an adherend was restricted.

[0006] On the other hand, the pressure sensitive adhesive constituent which contains a radical photopolymerization component like an acrylic-ester monomer, a cation photopolymerization component like an epoxy compound, and an organic metallic complex initiator in the Patent Publication table No. 506465 [ five to ] official report is indicated. This pressure sensitive adhesive constituent is proposed in order to raise the



intensity of an adhesion object, it irradiates ultraviolet rays in the process which manufactures a pressure sensitive adhesive, and carries out the polymerization also of any of the above-mentioned radical photopolymerization component and a cation photopolymerization component. That is, it has completed, when a pressure sensitive adhesive is fabricated for example, in the shape of a sheet etc., and polymerization reaction is constituted so that it may have sufficient intensity beforehand. Therefore, although the intensity of the pressure-sensitive adhesion sheet itself is high in case it joins to an adherend, the improvement in the bond strength beyond it cannot be expected any longer.

[0007] On the other hand, epoxy resin adhesive is excellent in the adhesion hardened material in creep resistance, lightfastness, water resistance, thermal resistance, chemical resistance, etc., and its bond strength is high and it can paste up extensive material, such as a metal, plastics, or glass. Therefore, epoxy resin adhesive is conventionally used widely in various junction uses.

[0008] however, the time of application nonuniformity arising or applying epoxy resin adhesive superfluously in ordinary temperature, at the time of an adhesives application, since it is liquefied -- adhesives -- oozing out -- the appearance for a joint was spoiled and there was a problem that it was difficult to reapply to the field applied at once again

[0009] In order to solve the above problems, what was beforehand fabricated a sheet or in the shape of a film in epoxy resin adhesive is known (JP,60-173076,A). However, for the stiff reason, the conventional sheet-like epoxy adhesive was a solid in ordinary temperature, its initial adhesion was low, and since it did not have a tacking sex, it had the problem that the workability at the time of junction was not enough.

[0010] Moreover, since a sheet-like epoxy adhesive hardly had the adhesion to an adherend, it had to choose severe adhesion processing conditions like an elevated-temperature high-pressure press. Therefore, it was inapplicable to the adherend and joint material which cannot bear such processing conditions.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is excellent in initial adhesion in the ordinary state, can be used simple as a pressure sensitive adhesive sheet, and is to offer the junction method of the member using the hardened type pressure sensitive adhesive sheet and this hardened type pressure sensitive adhesive sheet which may be stiffened very simply, without needing severe adhesion processing conditions before pasting or after pasting.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Although the invention-in-this-application person was not yet well-known, he devised the hardened type pressure sensitive adhesive sheet containing adhesive polymer, the resin which has an epoxy group, and the compound which it is activated [ compound ] by the ability irradiating light and makes the ring breakage of an epoxy group induce. In this hardened type pressure sensitive adhesive sheet, in case it sticks on an adherend, it can be made to adhere easily by the adhesiveness of adhesive polymer, and after sticking the front stirrup stuck on an adherend, by irradiating light, an epoxy hardening reaction advances and it can be separately pasted up to an adherend. According to this method, on the occasion of adhesion, severe adhesion processing conditions, such as an elevated temperature or a high-pressure press, are not needed. Moreover, since hardening advances at the low

temperature near ordinary temperature, thermal resistance can use also for junction of a low adherend or joint material.

[0013] However, in the above-mentioned hardened type pressure sensitive adhesive sheet, the cure rate became early by the optical irradiation side side, when extreme, before the time when a hardened type pressure sensitive adhesive sheet is fully flexible, i.e., the time which can be stuck, became short after optical irradiation at the grade in which pasting to an adherend is possible, or the optical irradiation side side stuck on the adherend, it hardened, and sufficient bond strength could not be obtained.

[0014] Then, the result examined wholeheartedly that an invention-in-this-application person should solve the problem accompanying advance of the cure rate by the side of this optical irradiation side, In the hardened type pressure sensitive adhesive sheet containing the compound which the resin and light which have adhesive polymer and an epoxy group can be irradiated [ compound ], and makes the ring breakage of an epoxy group induce When it constituted so that a cure rate might be made late about the field of the side which can irradiate light, it thinks whether this problem can be solved and came to make this invention.

[0015] Namely, invention according to claim 1 contains the compound which induces the ring opening reaction of the compound and epoxy group which have adhesive polymer and an epoxy group. It is the hardened type pressure sensitive adhesive sheet which comes to carry out the laminating of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer which can be hardened by the ability irradiating light. The 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer located in the side which can irradiate light The dynamic shearing storage modulus in the frequency of 10Hz before optical irradiation, and a 0-50-degree C temperature requirement  $G(0)$ , Cure rate  $V_A$  expressed with the following formula (1) when the dynamic shearing storage modulus in the frequency of 10Hz after 24-hour progress and a 0-50-degree C temperature requirement is set to  $G(24)$  from optical irradiation It is 0.01-0.2 (hr-1). [0016]

[Equation 2]

$$V_A = (10 \log G'(24) - 10 \log G'(0)) / 24 \quad \cdots (1)$$

[0017] Cure rate  $V_B$  of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer  
Cure rate  $V_A$  of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet It is the hardened type pressure sensitive adhesive sheet characterized by being in the 1.1 to 5 times as many range as this.

[0018] In invention according to claim 2, the compound with which the adhesive polymer in the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is constituted by acrylic polymer, and induces the ring opening reaction of an epoxy group is characterized by being the onium salt compound activated by optical irradiation.

[0019] In invention according to claim 3, the blending ratio of coal of the compound which induces the ring breakage of an epoxy group in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet It is the 0.1 - 1.5 weight section to a total of 100 weights sections of a compound which have adhesive polymer and an epoxy group. The blending ratio of coal of the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet is larger than the blending ratio of coal of the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of the above 1st, and is characterized by

being the 0.5 - 6.0 weight section.

[0020] The compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet invention according to claim 4 It has activity from which the invert ratio of an epoxy group becomes 0.1% or more and less than 10.0%. The above-mentioned epoxy invert ratio with the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet The compound which induces the ring breakage of the above-mentioned epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet more greatly than the above-mentioned epoxy invert ratio in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet is characterized by having activity from which the invert ratio of an epoxy group becomes 1.0% or more and less than 50%. In addition, about the measuring method of the invert ratio of an epoxy group, it mentions later.

[0021] In invention according to claim 5, it is characterized by using at least one kind of alicyclic epoxy compound as a resin containing the epoxy group contained in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer.

[0022] Invention according to claim 6 is characterized by the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer containing a basic compound or a nucleophilic compound further. As for invention according to claim 7, the feature of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer containing an active hydrogen inclusion or a photosensitizer further is carried out.

[0023] In a hardened type pressure sensitive adhesive sheet according to claim 1 to 7, after sticking the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer on one adherend, in case the junction method of the member concerning invention according to claim 8 sticks a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side on the adherend of another side, it is characterized by irradiating light at a hardened type pressure sensitive adhesive sheet.

[0024] Hereafter, the detail of this invention is explained.

The hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning the cure-rate this invention of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer has the structure which carried out the laminating of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer as mentioned above, and it is characterized by limiting the change speed of the dynamic shearing storage modulus of each hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, i.e., a cure rate, as mentioned above.

[0025] Therefore, since the cure rate after being able to irradiate light is made later than the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer After sticking the front stirrup which sticks the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer on another adherend after sticking on an adherend from a 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet side, even if it irradiates light, since hardening does not advance quickly, in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, adhesion of it is certainly carried out to another adherend.

[0026] In this case, although the cure rate of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is quick since the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is stuck on the adherend before irradiating light, an adherend and the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer may fully be stuck.

[0027] this invention -- cure rate VA of the 1st hardened type pressure sensitive

adhesive sheet layer it is referred to as 0.01-0.2 (hr<sup>-1</sup>) -- having -- \*\*\*\* (however, hr time) -- the cure rate of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer -- VB \*\* -- the time of carrying out -- VB VA You may be 1.1 to 5 times. This is VB. VA It is because it becomes that time for the cure rate of a 2nd hardening type pressure sensitive adhesive sheet layer to become too much early when 5 times were exceeded and it is going to stick on an adherend from a 1st hardening type pressure sensitive adhesive sheet layer side after optical irradiation, and to affect even the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet, become hard, and be in the state which can be stuck becomes short, and it is hard to make it stick certainly.

[0028] On the other hand, VB A VA Since hardening does not have hardening and the difference of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet and advances with the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet located in the side by which light is irradiated in being less than 1.1 times, the effect of original of this invention of supposing that it is easy is no longer acquired fully in lamination after optical irradiation considering the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer as a state more flexible than the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer.

[0029] Moreover, cure rate VA of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer When smaller than 0.01 (hr<sup>-1</sup>), a cure rate is too slow, and though the regimen by which it reaches after junction of an adherend at several weeks is performed, sufficient bond strength is not reached, but there is no \*\*\*\* in the practical use as postcure nature adhesion material.

[0030] On the other hand, it is VA. Since the cure rate is too quick when larger than 0.2, even if surface adhesiveness is spoiled and it is able to join, after [ of optical irradiation ] several minutes, sufficient bond strength will not be obtained any longer.

[0031] In the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention, in before optical irradiation, dynamic shearing storage-modulus [ under the frequency of 10Hz in 0-50 degrees C ] G' (0) is made into the range of 10<sup>3</sup> - 10<sup>6</sup> Pa, and is more preferably set to 10<sup>3</sup> - 10<sup>5</sup> Pa. In the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet, if G' (0) is smaller than 10<sup>3</sup> Pa, in case cohesive force declines, there is a bird clapper that the exfoliation from the mold release film which has covered the hardened type pressure sensitive adhesive sheet is difficult, and it will carry out cutting processing of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet or a slit will be formed, there is a bird clapper that it is hard to produce the cobwebbing of adhesives. Moreover, when dynamic shearing storage-modulus [ of the above-mentioned whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet ] G' (0) becomes larger than 10<sup>6</sup> Pa, initial adhesion decreases and there is a bird clapper that lamination is difficult.

[0032] In the control this invention of a dynamic shearing storage modulus, it is not limited but can attain about the 1st and especially the method of controlling the cure rate of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer in the range of target, i.e., a means to control the change speed of the above-mentioned dynamic shearing storage modulus, easily by changing the component blended with the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, and its addition.

[0033] For example, the method of changing the addition of the compound which induces the ring breakage of the below-mentioned epoxy group added by the hardened type pressure sensitive adhesive sheet in the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet is mentioned. By this method, the cation active-group concentration

generated by the optical absorption to the side with many amounts which the compound which induces the ring breakage of an epoxy group contains becomes high, and a reaction rate increases. Therefore, what is necessary is just to add that what is necessary is just to make [ many ] the content of the compound which induces the ring breakage of an epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer compared with the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, so that the concentration of the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer may become one 1.1 to 5 times the concentration of this to the concentration in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer in using the same compound.

[0034] Moreover, as an exception method, the compound with which activity induces the ring breakage of a low epoxy group relatively in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is added, and the method of adding the compound which induces the ring breakage of an epoxy group with high activity relatively [ layer / hardened type pressure sensitive adhesive sheet / 2nd ] is mentioned. Since high concentration may be made to distribute the compound which induces the ring breakage of an epoxy group also in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer with comparatively low cation activity according to this method, the hardening reaction in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer can be advanced uniformly, and a high bond strength can be obtained after hardening.

[0035] The way a reaction rate blends with the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer the resin which has a late epoxy group relatively as a method of further others, and a reaction rate blends with the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet the resin which has a big epoxy group relatively is mentioned.

[0036] Moreover, the method of adding the additive which promotes a hardening reaction is also mentioned to the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, and what has chain volatility can use a compound, a photosensitizer, etc. which have the functional group which contains the below-mentioned active hydrogen preferably as such an additive. When the additive which has chain volatility is used, the probability which uses low-molecular cations, such as a proton, as a growth end from a polymer growth end can be raised, and it can raise a hardening reaction rate.

[0037] Furthermore, the method of adding an additive which suppresses a hardening reaction is also conversely mentioned into the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer as another method. The compound which has the capacity to suppress and stop cation growth reaction, as an additive which suppresses such a reaction rate is mentioned, for example, a below-mentioned basic compound, a below-mentioned nucleophilic compound, etc. can be used.

[0038] In the adhesive polymer this invention, the above-mentioned adhesive polymer gives initial adhesion to a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, and it is used in order to make it possible to use as a pressure sensitive adhesive sheet.

[0039] Unless the compound and macro phase separation which induce the ring opening reaction of the resin and epoxy group which have the above-mentioned epoxy group are started, adhesive polymer may have these and compatibility and may be the thing of non-compatibility. Macro phase separation shall mean the phenomenon which carries out phase separation to the compound with which adhesive polymer induces the ring opening reaction of the resin and epoxy group which have an epoxy group completely here, the

state where all the all [ either or ] that induces the ring opening reaction of the resin or epoxy group which has adhesive polymer and an epoxy group dissociate in the state of being transparent shall be said, and the state which only became cloudy shall mean the state by micro phase separation of differing.

[0040] About the adhesive polymer which can be used in this invention, unless the compound and macro phase separation which induce the ring opening reaction of the resin and epoxy group which have an epoxy group as mentioned above are started, the proper amount polymer of macromolecules used for constituting a binder conventionally can be used. As an example of such adhesive polymer, acrylic polymer, polyester, polyurethane, silicone, polyethers, polycarbonates, polyvinyl ethers, polyvinyl chlorides, polyvinyl acetate, and polyisobutylenes can be mentioned, and adhesive polymer may be a copolymer containing the monomer as a principal component of these polymer.

[0041] The molecular weight of adhesive polymer has a desirable large thing, the weight average molecular weight has the desirable range of 100,000-5 million, and it is 600,000-2 million preferably [ it is more desirable and ] to 200,000-3 million, and a pan. When the weight average molecular weight of adhesive polymer is less than 100,000, the cohesive force of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet is insufficient, and a cobwebbing may be produced, it may exfoliate at the time of pasting and 5 million is exceeded, the viscosity of the constituent containing adhesive polymer and the resin which has an epoxy group becomes high, and it may stop being able to carry out sheet fabrication of it.

[0042] A thing [ being commonly used as a principal component of a binder also in the various polymer mentioned above, in order to demonstrate the initial adhesion superior to conventionally, and using acrylic polymer like, since control of adhesion physical properties is easy ] according to claim 2 is desirable.

[0043] About the structure of the above-mentioned acrylic polymer, especially limitation is not carried out, for example, homopolymer structure, random-copolymer structure, block-copolymer structure, alternating-copolymer structure, stereoregularity structure, multi-branching structure, a stellate pattern, arborescence structure, ladder structure, a cyclic structure, its helical structure, etc. are arbitrary.

[0044] The polymer or copolymer of an alkyl (meta) acrylate monomer (a) which contains the unit which consists of an acrylic ester (meta) 20% of the weight or more in acrylic polymer as a more desirable example of the above-mentioned acrylic polymer and which is a polymer and is the carbon numbers 1-14 of an alkyl group is mentioned.

[0045] Moreover, as the above-mentioned copolymer, the copolymer of an alkyl (meta) acrylate monomer (a), and a this alkyl (meta) acrylate monomer (a) and the vinyl monomer (b) which has the unsaturated bond which can be copolymerized is mentioned. Especially the manufacture method of such a copolymer is not limited, but may be manufactured by well-known methods, such as a radical polymerization, anionic polymerization, coordination polymerization, and photopolymerization.

[0046] As the above-mentioned alkyl (meta) acrylate monomer (a), methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, iso nonyl (meta) acrylate, cyclopentyl acrylate, iso millimeter still (meta) acrylate, etc. can be illustrated.

[0047] Although it will not be limited especially if it is the compound which has the unsaturated bond in which the above-mentioned alkyl (meta) acrylate monomer (a) and

copolymerization are possible as the above-mentioned vinyl monomer (b), in order to raise the storage stability of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, the epoxy group contained in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet and the vinyl monomer of non-reactivity are desirable.

[0048] It is not desirable to use vinyl monomers, such as a maleic anhydride which has a carboxyl group content vinyl monomer like an acrylic acid and a methacrylic acid and an acid anhydrous frame from the above viewpoints.

[0049] As an example of the above-mentioned vinyl monomer (b), acrylonitrile (meta), N-vinylpyrrolidone, iso Volta nil (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, N-acryloyl morpholine, benzyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, N-vinyl caprolactone, N-vinyl piperidine, etc. can be mentioned.

[0050] The acrylic polymer which was made to carry out the optical radical polymerization of the photopolymerization nature constituent according to claim 3 which contains an acrylic monomer like, and was obtained is more preferably used as the above-mentioned adhesive polymer. In this case, acrylic polymer is obtained by the optical radical polymerization by irradiating light at a photopolymerization nature constituent. Therefore, if the above-mentioned acrylic polymer and the optical radical polymerization initiator are made to contain in a photopolymerization nature constituent with the compound which induces the ring opening reaction of the resin and epoxy group which have an epoxy group, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet easily applied to this invention can be obtained by irradiating light.

[0051] Moreover, when an optical cation reaction polymerization initiator is used as a compound which induces the ring opening reaction of the above-mentioned epoxy group so that it may mention later, it can carry out by irradiating light also about hardening of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet. That is, it not only can obtain the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention from the above-mentioned photopolymerization nature constituent only by adopting the single technique of irradiating light, but it can achieve hardening of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet for use further. But the light irradiated in case acrylic polymer is formed according to an optical radical polymerization in this case, and the light irradiated in case a hardened type pressure sensitive adhesive sheet is stiffened need to use that from which a wavelength field differs.

[0052] Moreover, in order to induce the reaction to which ring breakage of the epoxy group is carried out, bigger energy than the case of the above-mentioned optical radical polymerization is needed. Therefore, when irradiating the light of a wavelength field 360nm or more, performing an optical radical polymerization on the occasion of the above-mentioned optical radical polymerization more preferably and inducing the ring opening reaction of an epoxy group, it is desirable to use light with a wavelength of less than 360nm.

[0053] The compound which does not start the energy transfer to the compound which must be activated by light with a wavelength of 360nm or more, and induces the ring opening reaction of an epoxy group with less than 360nm light as the above-mentioned optical radical polymerization initiator activated by the light of a wavelength field 360nm or more is desirable. As a desirable example of such an optical radical polymerization initiator For example, 4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl (2-hydroxy-2-propyl) ketone, alpha-hydroxy - An alpha and alpha'-dimethyl acetophenone, a methoxy acetophenone,



Acetophenone derivative compounds, such as a 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone; Benzoin ethyl ether, Benzoin ether system compound [, such as the benzoin propyl ether, ]; ketal derivative compound [, such as a benzyl dimethyl ketal, ]; -- halogenation ketone; -- acyl phosphoretted-hydrogen oxide; -- acyl force FONATO; -- screw-(2, 6-dimethoxybenzoyl)- a 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide etc. can be mentioned

[0054] an acyl phosphoretted-hydrogen oxide with the absorbancy index high also in the example of the above-mentioned photopolymerization initiator to the light of the wavelength field especially exceeding 360nm, acyl force FONATO, and screw-(2, 6-dimethoxybenzoyl)- a 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide is desirable

[0055] As a lamp used for optical irradiation in the above-mentioned optical radical polymerization, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a ultrahigh pressure mercury lamp, a chemical lamp, a black light lamp, a micro WEPU excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, etc. can be used, for example. In addition, the adhesive polymer used for the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhensive sheet layer may be the same, and may differ.

[0056] The compound which has the above-mentioned epoxy group used in the hardened type pressure sensitive adhensive sheet of the compound this invention which has an epoxy group is used in order to carry out ring opening polymerization and to stiffen a hardened type pressure sensitive adhensive sheet by operation of the compound which induces the ring opening reaction of an epoxy group, when light is irradiated.

[0057] As a compound which has the above-mentioned epoxy group, especially if an epoxy group is contained, it will not be limited. For example, glycidyl amine system compounds, such as the bisphenol A system epoxy resin, a bisphenol F system epoxy resin, a novolak type epoxy resin, an alicyclic aliphatic epoxy resin, and a glycidyl ester system compound, are mentioned.

[0058] Preferably, in the 2nd hardened type pressure sensitive adhensive sheet layer, at least one kind of cycloaliphatic epoxy resin is used like as a resin according to claim 5 which has the above-mentioned epoxy group. For a cycloaliphatic epoxy resin, this is the cure rate VB of the 2nd hardened type pressure sensitive adhensive sheet layer also in the various above-mentioned epoxy resins by [ with an early hardening reaction rate ] hurting and using a cycloaliphatic epoxy resin for the 2nd hardened type pressure sensitive adhensive sheet layer. Cure rate VA of the 1st hardened type pressure sensitive adhensive sheet It can be easily made quick.

[0059] When making the 2nd hardened type pressure sensitive adhensive sheet layer contain a cycloaliphatic epoxy resin, only a cycloaliphatic epoxy resin may be made to contain and other epoxy resins may be used together. Moreover, what is necessary is just to blend with the 1st hardened type pressure sensitive adhensive sheet layer so that it may become lower than the concentration in the 2nd hardened type pressure sensitive adhensive sheet layer though a cycloaliphatic epoxy resin is not made to contain or it is made to contain. Thus, it is the above-mentioned cure rate VB of the 2nd hardened type pressure sensitive adhensive sheet by using a cycloaliphatic epoxy resin with a high hardening reaction rate in the 2nd hardened type pressure sensitive adhensive sheet layer. Raising relatively becomes easy.

[0060] In the hardened type pressure sensitive adhensive sheet of the compound this

invention which induces the ring opening reaction of an epoxy group, hardening advances by carrying out the ring opening reaction of the epoxy group of a compound which has the above-mentioned epoxy group, and carrying out a polymerization. In order to induce the ring breakage of this epoxy group, the compound which induces the ring opening reaction of an epoxy group as mentioned above is blended, and the arbitrary compounds which induce the ring breakage of an epoxy group by the ability irradiating light as such a compound are used.

[0061] More specifically, as a compound which induces the ring opening reaction of an epoxy group by light, the optical cationic polymerization catalyst to which ring opening polymerization of the epoxy group is carried out by light, such as ultraviolet rays, is mentioned, and onium salts and organometallic complexes can be used, for example.

[0062] Preferably, an onium salt compound is used as a compound which induces the ring breakage of the above-mentioned epoxy group contained in the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer like according to claim 2. That is, as a light irradiated in order to advance a hardening reaction, energy intensity is high, and although ultraviolet rays with a wavelength of less than 360nm which advances ring breakage of an epoxy group promptly are used, as a compound which induces the ring breakage of the epoxy group activated by irradiation of the ultraviolet rays of such wavelength, an onium salt compound is used suitably.

[0063] The above-mentioned onium salt compound is advantageous, when the storage stability of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet before optical irradiation can be raised to heat, since it is stable, and moreover, since the structure of a growth end does not have deactivation which is activity and is termination reaction, either, so that it reacts in ordinary temperature, the hardening reaction after optical irradiation and lamination may advance certainly in ordinary temperature.

[0064] Specifically as the above-mentioned onium salt compound, aromatic diazonium salt, an aromatic iodonium salt, aromatic sulfonium salt, etc. can be mentioned. The compound of marketing, such as OPUTOMA SP-150 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), OPUTOMA SP-170 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), UVE-1014 (general electronics company make), and CD-1012 (Sartomer make), can more specifically be used.

[0065] What has an illuminant cloth is used for the wavelength of 360nm or less as a lamp used for the above-mentioned optical irradiation, for example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a ultrahigh pressure mercury lamp, a chemical lamp, a black light lamp, a micro WEPU excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, etc. can be used. In this case, in order to prevent surface hardening and to realize internal hardening, light 320nm or less may be cut and may be irradiated.

[0066] In invention of a publication, to the hardened type pressure sensitive adhesive sheet claim 3 concerning invention according to claim 3 The blending ratio of coal of the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer As opposed to a total of 100 weights sections of a compound which have adhesive polymer and an epoxy group The compound which is made into the 0.1 - 1.5 weight section, and induces the ring breakage of the epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet comparatively The blending ratio of coal of the compound which is made into the range of the 0.5 - 6.0 weight section, and induces the ring breakage of an epoxy group to a total of 100 weights

sections of a compound which have adhesive polymer and an epoxy group The direction of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet is made high compared with the case of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet.

[0067] That is, in invention according to claim 3, the blending ratio of coal of the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet is relatively made high, and they are the cure rates VA and VB of the 1st according to claim 1 and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer by it. It is constituted so that a relation may be filled.

[0068] in addition, when the blending ratio of coal of the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet is under the 0.1 weight section If hardening after irradiating light in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet may not fully progress, adhesive strength by the hardened type pressure sensitive adhesive sheet cannot fully be heightened and the 1.5 weight sections are exceeded Hardening of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer becomes quick, and there is a bird clapper that the work stuck on a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet side after optical irradiation at an adherend is difficult.

[0069] When the rate of the compound which induces the ring breakage of an epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet is under the 0.5 weight section If there is a bird clapper that it is difficult to become that it is fully hard to advance the hardening reaction after optical irradiation in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet, and to raise a cure rate rather than the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer and the 6.0 weight sections are exceeded A cure rate becomes quick too much, the flexibility of the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet is spoiled, and it may be hard to do the pasting work to an adherend.

[0070] The compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is constituted so that it may have activity from which an epoxy invert ratio becomes 0.1% or more and less than 10.0%, and the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in another side and the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet consists of invention given in the invention claim 4 given in a publication at a claim 4 so that it may have activity from which an epoxy invert ratio becomes 1.0% or more and less than 50%. Moreover, it is constituted so that the compound which induces the ring breakage of the epoxy group in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet may become higher than the case where an epoxy invert ratio is the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, and they are the cure rates VA and VB of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer by it. It is constituted so that a relation according to claim 1 may be filled.

[0071] In addition, the invert ratio of the above-mentioned epoxy group is a value acquired by the following measuring methods. Measurement of an invert ratio -- After obtaining a hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, the number of epoxy groups per unit weight in a sheet layer is computed by the titration by the hydrochloric-acid dioxane method. This is set to V0 (a mol/g). Next, it has the wavelength of 365nm in a hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, and intensity is 25 mW/cm<sup>2</sup>. Within 30 minutes, the amount of epoxy groups per unit weight is measured by the

titration by the hydrochloric-acid dioxane method like the above immediately after irradiating ultraviolet rays for 1 minute. This is set to V (a mol/g). An epoxy resin invert ratio (%) is  $V_0$  epoxy group before and behind irradiation. And it asks by the following formula (2) from V.

[0072]

[Equation 3]

$$\text{エポキシ転化率}(\%) = \{ (V_0 - V) / V \} \times 100 \cdots ($$

[0073] in addition, when the compound which induces the ring breakage of an epoxy group is used only for the grade from which an epoxy invert ratio becomes less than 0.1% in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer When there is a bird clapper that hardening after the optical irradiation in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is inadequate and it exceeds 10.0%, hardening progresses too much and there is a bird clapper that the work stuck on an adherend after optical irradiation from a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side is difficult.

[0074] On the other hand, when the compound which induces the ring breakage of an epoxy group is used only for a grade from which the above-mentioned epoxy invert ratio becomes less than 1.0% in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet The hardening reaction in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet does not fully advance, and may be unable to obtain a desired bond strength. And it becomes difficult to raise the cure rate of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer compared with the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. When the compound which induces the ring breakage of an epoxy group is used so that it may become an epoxy invert ratio exceeding 50% The hardening reaction in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet progresses too much quickly, in case a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet side is stuck on an adherend, the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet becomes hard too much, and pasting work may be unable to be done smoothly.

[0075] In invention given in the basic compound claim 6 in invention according to claim 6, the basic compound contains further in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. This basic compound is the cure rate VA of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. In order to suppress, as long as it is added and the cure rate in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer can be suppressed as this basic compound, a proper basic compound can be used, for example, an ester system compound, an ether system compound, an amide system compound, an amine system compound, a sulfide system compound, a phosphine system compound, etc. can be illustrated.

[0076] Like [ rate / which combines a basic compound with the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer ] invention according to claim 1, they are the cure rates VA and VB of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. It is chosen so that it can set up, and about this blending ratio of coal, since it changes with composition of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, it cannot set uniquely.

[0077] In invention given in the active hydrogen inclusion claim 7 in invention according

to claim 7, an active hydrogen inclusion may contain further in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. This active hydrogen inclusion is the above-mentioned cure rate VB in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. Cure rate VA of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer It is blended in order to enlarge.

[0078] Although it is not limited as long as it has a functional group containing active hydrogen as such a compound especially, the proper compound containing a hydroxyl group, a carboxyl group, a phenolic group, etc. can be mentioned. But about a compound with high reactivity with the compound which has an epoxy group, there is a possibility of reducing the storage stability of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet. Therefore, as a compound with the functional group which has active hydrogen, in order to raise storage stability, it is desirable to use the compound which has a hydroxyl group, for example, it can use suitably the macromolecules which have polyols; hydroxyl groups [, such as a diols; glycerol, ], such as alkyl alcohols; butanediol, such as a butanol, a pentanol, a hexanol, and a heptanol, pentanediol, a HEPETAN diol, hexandiol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol.

[0079] They are the above-mentioned cure rates VA and VB in the above 1st and the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer although it cannot set uniquely about the blending ratio of coal to the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer of an active hydrogen inclusion since it changes with composition of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet. It is used so that it may become the above-mentioned specific range in invention according to claim 1.

[0080] In invention given in the photosensitizer claim 7 in invention according to claim 7, a photosensitizer may contain further in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. This photosensitizer is the cure rate VB in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. Cure rate VA of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer It is used in order to enlarge. That is, the cure rate by optical irradiation can be raised compared with the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer by blending a photosensitizer with the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer.

[0081] As a desirable photosensitizer, absorb the ultraviolet rays irradiated, and a thing excellent in the capacity which can transfer the energy to the compound which induces the ring breakage of an epoxy group is mentioned. For example, a benzophenone, a benzoylbenzoic acid, a benzoylbenzoic-acid methyl, 4-phenylbenzo phenon, a hydroxy benzophenone, an acrylic-ized benzophenone, Benzophenone systems, such as - methyl diphenyl sulfide, and 4-benzoyl-4'3, 3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone; A thioxan ton, 2-crawl thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2, 4-dimethyl thioxan ton, The thing of thioxan ton systems, such as isopropyl thioxan ton, 2, 4-dichloro thioxan ton, 2, 4-diethyl thioxan ton, 2, and 4-diisopropyl thioxan ton, is mentioned. Moreover, alpha-ASHIROKI SIMM ester, acyl phosphine oxide, methylphenylglyoxylate, a benzyl, 9, 10-phenanthrene quinone, a camphor quinone, dibenzosulfone, 2-ethylanthraquinone, 4', 4"-diethyl isophthalophenone, etc. are mentioned.

[0082] About the blending ratio of coal of each component for constituting the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning a blending-ratio-of-coal this invention, they are the above-mentioned cure rates VA and VB. It is determined suitably that it fills and it is not

limited especially. But also in any of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, the compound which has an epoxy group is preferably blended in the range of the 10 - 300 weight section to the adhesive polymer 100 weight section. [0083] If sufficient bond strength may be unable to be obtained though light is irradiated and is stiffened when the blending ratio of coal of a compound which has an epoxy group is under 10 weight sections, and the 300 weight sections are exceeded, the relative blending ratio of coal of adhesive polymer falls, and sufficient initial adhesion cannot be obtained.

[0084] About the compound which makes the ring breakage of an epoxy group induce Cure rates VA and VB of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer As long as it can consider as the above-mentioned specific range Although not limited especially, the compound which induces the ring breakage of the same epoxy group in the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is used, for example. And it is desirable to make into the range about 0.01 - 5 weight section the compound which makes the ring breakage of an epoxy group induce to the adhesive polymer 100 weight section, in adding an equal amount in the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. When the blending ratio of coal of a compound which makes the ring breakage of an epoxy group induce is under the 0.01 weight section Though the ring opening reaction of an epoxy group may fully be advanced, the high adhesion hardened material of a bond strength may be unable to be obtained and it blends exceeding 5 weight sections even if it irradiates light The operation which advances hardening of a compound which has an epoxy group may not increase any more, but initial adhesion may decline conversely.

[0085] Moreover, with the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention, you may blend a well-known tackifier, an extending agent, etc. suitably in the range which does not check the purpose of this invention other than the compound which induces the ring breakage of the resin and epoxy group which have the above-mentioned adhesive polymer and an epoxy group.

[0086] For example, you may add tackifiers, such as a petroleum resin of a rosin system resin, a denaturation rosin system resin, a terpene resin, terpene phenol resin, an aromatic denaturation terpene resin, C5 system, or C9 system, and a chroman resin, in order to raise the adhesiveness of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of this invention.

[0087] A rosin system resin and a petroleum resin are desirable at the point of the ability to make strong adhesive strength discover especially, when adherends are polyolefines. Moreover, you may add extending agents, such as thixotropic agents, such as thickeners, such as an acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, polyisoprene rubber, and isobutylene isoprene rubber, colloidal silica, and a polyvinyl pyrrolidone, a calcium carbonate, titanium oxide, and clay, etc. in order to raise coating nature.

[0088] Furthermore, when it considers as a pressure sensitive adhesive sheet, you may add single fibers, such as organic hollow object; glass, such as organic spherule; vinylidene-chloride balloons, such as inorganic hollow object; nylon beads, such as a glass balloon, an alumina balloon, and a ceramic balloon, an acrylic bead, and a silicon bead, and an acrylic balloon, polyester, rayon, nylon, and a cellulose, etc. in order to give the shearing adhesive strength of high intensity.

[0089] Although it is possible to add a fibrous chip in a constituent when blending the

above-mentioned glass fiber, the shearing adhesive strength of high intensity can be obtained very much by sinking in and carrying out the polymerization of the above-mentioned photopolymerization nature constituent etc. to a glass cloth.

[0090] Especially about the manufacture method of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning the manufacture this invention of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, it is not limited but solvent coating, extrusion coating, the calender method, UV polymerization method, etc. are used preferably.

[0091] The solvent coating method is the method of dissolving the compound which makes the ring breakage of the compound and epoxy group which have adhesive polymer and an epoxy group induce in an organic solvent, applying on a base material, and carrying out sheet fabrication by drying. Moreover, an extrusion coating method and the calender method are the methods of carrying out heating fusion of the constituent containing about 10,000 to 500,000 weight-average-molecular-weight number [ with hot-melt nature ] adhesive polymer, the compound which has an epoxy group, and the compound which induces the ring breakage of an epoxy group, and using and applying a melting coater on a base material.

[0092] Sheet fabrication of the multilayer structure from which composition differs by this method like the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer can be easily fabricated using a multilayer-extrusion coater, and is desirable. But in order to pass through a heating process, to fabrication of the compound and epoxy resin which induce the ring breakage of a thermal activation plain-gauze cone epoxy group, it is unsuitable.

[0093] Although the reaction which makes the ring breakage of an epoxy group induce does not cause by the UV polymerization method after mix an optical radical polymerization initiator, the compound which has an epoxy group, and the compound which makes the ring breakage of an epoxy group induce to the constituent which makes an acrylic monomer a principal component, for example and applying on a base material, it is the method of irradiating the light of the wavelength field which triggers the reaction to which the optical radical polymerization of the acrylic monomer is carried out, making generate acrylic polymer within a sheet, and using as a Since according to this method the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of a concave thick film can be fabricated easily and a heating process is not needed, it is suitable for fabrication of the compound which induces the ring breakage of a thermal activation plain-gauze cone epoxy group, and the compound which has an epoxy group. Moreover, what is necessary is just to use a multilayer-extrusion application method etc. at low temperature, in order to fabricate the sheet which carried out the laminating of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer using the describing [ above ] UV polymerization method.

[0094] In addition, when using the solvent coating method and UV polymerization method, in order to give cohesive force to a hardened type pressure sensitive adhesive sheet depending on the case, you may construct a bridge by adding a cross linking agent. As such a cross linking agent, you may construct a bridge by the solvent coating method by being able to use a multiple-valued isocyanate compound, a multiple-valued aziridine compound, a melamine system cross linking agent, etc., or irradiating ultraviolet rays and an electron ray.

[0095] As a cross linking agent which can be used by UV polymerization method, for



example Hexane JIORUJI (meta) acrylate, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene (poly) GURIKORUJI (meta) acrylate, (Poly) Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate or other epoxy acrylate, polyester acrylate, urethane acrylate, etc. can be mentioned.

[0096] In addition, a bridge may be constructed only in either of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, and may be constructed in both sides. Moreover, from blending a cross linking agent, while being able to raise the thermal resistance before hardening of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, since cohesive force is heightened, before hardening, the adhesion force of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet over the adherend in hardening process can be heightened.

[0097] adhesion -- a member -- in order [ which sticks joint material on an adherend ] are alike, to face and to make it intervene between them, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention may be used like a pressure sensitive adhesive double coated tape with a gestalt as it is, and may be a thing of a base material which is formed in the whole surface as a binder layer at least, and is constituted as an adhesion member with a base material

[0098] In addition, a laminating is carried out to a base material from a 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side, and it consists of the latter as jointing material with a base material. Therefore, while being able to lengthen time to have sufficient flexibility and initial adhesion and the so-called good lamination time since hardening does not advance quickly in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer by the side of a surface when light is irradiated for hardening Since it has flexibility sufficient also about the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer which light cannot reach easily, a hardened type pressure sensitive adhesive sheet can fully be stuck to an adherend with coarse front faces, such as irregularity.

[0099] As the above-mentioned base material, various nonwoven fabrics, such as a rayon system or a cellulose system, Polyethylene, polyester, cellophane, polypropylene, polystyrene, The film which consists of various synthetic resin, such as a polyimide, or a sheet, polyethylene foam, Various foams, such as an urethane foam, a neoprene foam, an effervescent-salts-ized vinyl, and form polystyrene, The resin board which consists of various synthetic resin, such as polystyrene, ABS, an acrylic, polypropylene, and polyethylene The sheet which consists of various metals, such as steel, stainless steel, copper, and aluminum, or a board, glass, wood, paper, cloth, a tile, a plaster board, a \*\* cull board, etc. can be used, and it is not limited especially. Moreover, it is not restricted to what has the thin shape of a sheet, a thin tabular, etc. about the configuration of a base material, but a prismatic, a cylinder, a globular shape, the configuration that has an aspheric surface front face are arbitration.

[0100] In invention given in the junction method claim 8 of the member concerning invention according to claim 8, in joining a member using the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention, the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is stuck on the adherend which is one side first, and a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side is stuck on the adherend of another side after an appropriate time. In this case, hardening of the whole hardened type

pressure sensitive adhesive sheet will advance by irradiating light before pasting by the side of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, or after pasting.

[0101] With this method, the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is a cure rate VB. Although it is relatively high, since the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is stuck on one adherend before irradiation of light, it can stick on one adherend easily using the adhesion of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. In addition, after irradiation of light sticks the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer on one adherend, it is performed from a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side. Therefore, though light is irradiated before sticking a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side on the adherend of another side, it is the cure rate VA of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. For a low reason, the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer does not lose the initial adhesion relatively. Moreover, also in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer which light cannot reach easily, since hardening does not progress quickly, it has flexibility sufficient as a whole.

[0102] Therefore, the adherend of another side can be made to stick certainly from a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side after optical irradiation. Moreover, after sticking a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side on the adherend of another side, when irradiating light, a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side can be made to adhere to the adherend of another side easily using the initial adhesion of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer.

[0103] And since the hardening reaction in the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer advances, both adherends will be firmly joined by irradiation of the above-mentioned light through a hardened type pressure sensitive adhesive sheet.

[0104] Namely, since light will be irradiated after sticking beforehand a 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side on an adherend if the junction method concerning invention according to claim 8 is used, Though light is irradiated from a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer front-face side, it is the cure rate VB of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. Since it is relatively high, hardening advances also in the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer which light cannot reach easily, without being late for the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. Therefore, hardening of the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet will be mostly completed to homogeneity, and both adherends will be joined firmly.

[0105] The hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning an operation this invention has the 1st from which the change speed of a dynamic shearing storage modulus, i.e., a cure rate, differs as mentioned above, and the structure which carried out the laminating of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, and is raising relatively the cure rate of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer.

[0106] Therefore, since the side by which light is irradiated is a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side, the rapid hardening reaction by the side of an optical irradiation side can be suppressed. Therefore, while being able to lengthen the

time by the side of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer which can be stuck, i.e., the time from optical irradiation to pasting, the adhesiveness (adhesion to a concavo-convex field etc.) over the adherend of the adhesive face of the side by which light was irradiated is improved. And as the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet, a hardening reaction advances to homogeneity mostly and becomes possible [ raising a bond strength effectively ].

[0107]

[Example] this invention is clarified by giving the un-limiting-example of this invention hereafter.

[0108] Within 2L separable flask, glycidyl methacrylate 30g, (Example 1) 50g (oil-ized shell epoxy company make, tradename:Epicoat 828) of epoxy resins, 20g (the New Japan Chemical Co., Ltd. make, tradename:BEO-60E) of epoxy resins, optical radical-polymerization-initiator [-- screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide] (the product made from Ciba-Geigy --) Tradename: Carry out stirring mixture of IRUGA cure 1700 0.1g and the 0.5g (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, tradename:OPUTOMA SP-170) of the optical cationic initiators until it becomes uniform, and next, use and carry out bubbling of the nitrogen gas for 20 minutes. Dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0109] Another PET film with which mold release processing of the front face was carried out on the photopolymerization nature constituent film by which carried out coating of the above-mentioned photopolymerization nature constituent to the polyethylene-terephthalate (following, PET) film with which mold release processing of the front face was carried out so that the thickness after coating might be set to 150 micrometers, and coating was carried out further was covered, and the layered product to which the laminating of the photopolymerization nature constituent was carried out between the PET films of a couple was obtained.

[0110] The near ultraviolet ray which does not contain substantially the light of a wavelength field 360nm or less in the above-mentioned layered product using the fluorescent lamp which has the maximum luminescence wavelength in 400nm was irradiated for 5 minutes, as optical intensity became 1 mW/cm<sup>2</sup>, and the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained.

[0111] It is made to be the same as that of the above. next, namely, within 2L separable flask glycidyl methacrylate 30g and an epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make -) tradename: -- Epicoat 828 40g and an epoxy resin (the New Japan Chemical Co., Ltd. make --) tradename: -- BEO-60E20g and a cycloaliphatic epoxy resin (die cell chemistry company make --) tradename: -- SEROKI side 10g and optical radical-polymerization-initiator [-- screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide] (the product made from Ciba-Geigy --) Tradename: Carry out stirring mixture of IRUGA cure 1700 0.1g and the 0.5g (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, tradename:OPUTOMA SP-170) of the optical cationic initiators until it becomes uniform, and carry out bubbling for 20 minutes using nitrogen gas. Dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained. If it removed having used this photopolymerization nature constituent, the layered product by which the photopolymerization nature constituent layer with a thickness of 150 micrometers was pinched between the PET films of a couple like the above was obtained, light was

irradiated like the case where the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer is produced further, and the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained.

[0112] Respectively, one PET film was exfoliated, the 1st and 2nd exposed hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was piled up, and the hardened type pressure sensitive adhesive sheet was obtained from the layered product containing the above 1st and the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer.

[0113] As adhesive strength of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet obtained as mentioned above, it is JIS about shearing adhesive strength and T ablation force. Z It measured based on 0237. Namely, a 2nd [ of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet ] hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side. After sticking on a stainless steel board, before sticking the 2nd stainless steel board on the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, The optical intensity of 300nm or more and less than 350nm to a hardened type pressure sensitive adhesive sheet after pasting Or two or more 0.05 mW/cm, The value of the shearing adhesive strength after sticking the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer on the 2nd stainless steel board after irradiating light, as it has been irradiation time 30 seconds, and recuperating itself for seven days in all, and T ablation force was shown in Table 2.

[0114] When sticking in Table 2 without irradiating the light for being blank, light was irradiated, and each value at the time of sticking, 30 minutes after irradiating light, when sticking 5 minutes after irradiating light, when sticking was shown immediately. In addition, cure rates VA and VB of the 1st [ in / the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of an example 1 / in Table 1 ], and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer It is shown.

[0115] (Example 2) If it removed having used the constituent which added N and N-dibutyl formamide 0.1g as a basic compound on the occasion of production of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained like the example 1. Moreover, if it removed having changed the loadings of an epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make, tradename:Epicoat 828) into 50g on the occasion of production of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, without using a cycloaliphatic epoxy resin, the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained like the case of an example 1.

[0116] Using the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer obtained as mentioned above, like the example 1, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet was produced, and it evaluated like the example 1. Cure rates VA and VB of the 1st in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of an example 2, and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer The result of adhesive strength evaluation is shown in Table 1 in the following table 2.

[0117] (Example 3) What was prepared in the example 1 was used about the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. About the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, it changed to the cycloaliphatic epoxy resin, and if it removed having used polypropylene-glycol (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, tradename:uni-oar D-400) 10g, the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained like the example 1.

[0118] Using the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer obtained as mentioned above, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of an example 3 was produced like the example 1, and was evaluated. Cure rates VA and VB in the 1st of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer of an example 3, and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer Adhesive strength evaluation is shown in Table 1 in the following table 2.

[0119] (Example 4) The same thing as an example 1 was used about the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. About the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, the loadings of an epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make, tradename:Epicoat 828) were considered as change at 50g, and if it removed having blended 0.05g (the Asahi electrification company make, tradename:SP-100) of photosensitizers, without using a cycloaliphatic epoxy resin, the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained like the example 1.

[0120] Using the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer obtained as mentioned above, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of an example 4 was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1. A result is shown in the following table 1 and Table 2.

[0121] Within 2L separable flask, glycidyl methacrylate 30g, (Example 1 of comparison) 50g (oil-ized shell epoxy company make, tradename:Epicoat 828) of epoxy resins, 20g (the New Japan Chemical Co., Ltd. make, tradename:BEO-60E) of epoxy resins, an optical radical polymerization initiator (screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide) (the product made from Ciba-Geigy --) Tradename: Carry out bubbling of IRUGA cure 1700 0.10g and the 0.5g (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, tradename:OPUTOMA SP-170) of the optical cationic initiators for 20 minutes using nitrogen gas after carrying out stirring mixture until it becomes uniform. Dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0122] Another PET film with which mold release processing of the front face was carried out on the photopolymerization nature constituent layer by which carried out coating of the above-mentioned photopolymerization nature constituent so that the thickness after coating might be set to 300 micrometers on the PET film with which mold release processing of the front face was carried out, and coating was carried out further was covered, and the layered product was obtained. Thus, optical intensity is the near ultraviolet ray which does not contain substantially the light of a wavelength field 360nm or less in 400nm at the obtained layered product using the fluorescent lamp which has the maximum luminescence wavelength 1 mW/cm<sup>2</sup> As it became, it irradiated for 5 minutes, and the hardened type pressure sensitive adhesive sheet was obtained.

[0123] one PET film -- exfoliating -- the hardening type pressure sensitive adhesive sheet after [ a hardened type pressure sensitive adhesive sheet ] sticking a field on a stainless steel board on the other hand -- the optical intensity of 300nm or more and less than 350nm -- 0.05 mW/cm<sup>2</sup> the above light -- 30 seconds -- irradiating -- another stainless steel board -- a hardened type pressure sensitive adhesive sheet -- on the other hand -- alike -- lamination -- the predetermined-time regimen was carried out The ordinary temperature shearing adhesive strength and T ablation force in this junction method were measured like the example 1. A result is shown in the following Table 1 and 2.

[0124]

[Table 1]

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
変化速度V (hr <sup>-1</sup> )	第1の硬化型粘着シート層	0.08	0.03	0.08	0.08
	第2の硬化型粘着シート層	0.10	0.08	0.11	0.13

[0125]

[Table 2]

項 目		実 施 例			
		1	2	3	4
剪 断 接 着 力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	充分照射せずに貼合	0.5	0.5	0.6	0.5
	光照射直後被着体貼合	21	25	23	23
	光照射5分後被着体貼合	22	23	24	25
	光照射30分後被着体貼合	22	23	22	22
T 剥 離 力 (kgf/25mm)	充分照射せずに貼合	0.6	0.7	0.5	0.6
	光照射直後被着体貼合	1.2	1.2	1.0	1.1
	光照射5分後被着体貼合	1.1	1.2	1.1	1.1
	光照射30分後被着体貼合	1.1	1.0	1.0	1.2

[0126] Since hardening did not advance, about the blank stuck without performing optical irradiation, any pressure sensitive adhesive sheet of examples 1-4 and the example 1 of comparison had shearing adhesive strength and very small T ablation force, so that clearly from Table 2.

[0127] Moreover, although the shearing adhesive strength and T ablation force after a regimen were good for seven days when the field of an opposite side was stuck on the 2nd stainless steel board with the optical irradiation side of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet immediately after optical irradiation in the example 1 of comparison, when it stuck after [ of optical irradiation ] 5 minutes, and after 30 minutes, even if it recuperated itself for seven days, shearing adhesive strength and T ablation force were very small.

[0128] On the other hand, at examples 1-4, it is the cure rate VB of the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. Even if it is the case where it sticks on the 2nd stainless steel board after [ optical irradiation ] 5 minutes and, after 30 minutes pass, and not only immediately after optical irradiation but after, probably because it is relatively made high, after recuperating oneself for seven days, it turns out that the adhesive strength of the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet is heightened effectively.

[0129] It is thought that the above-mentioned result is based on the following reasons. That is, it is thought that sufficient bonding strength with an adherend becomes is hard to be obtained though adhesion with an adherend is fully obtained no longer, consequently hardening of a pressure sensitive adhesive sheet fully advances after [ of optical irradiation ] several minutes when surface adhesiveness is spoiled and it sticks on an adherend since the cure rate of a pressure sensitive adhesive sheet is too quick in the case of the example 1 of comparison.

[0130] (Example 5) Prepare the photopolymerization nature constituent which comes to mix the glycidyl methacrylate 30 weight section, the epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make, tradename:Epicoat 828) 100 weight section, the optical radical-polymerization-initiator (product [ made from Ciba-Geigy ], IRUGA cure 1700) 0.05 weight section, and the optical cationic-initiator (Asahi Denka Kogyo K.K. make, tradename:OPUTOMA SP-170) 0.3 weight section uniformly, and set between the PET films of a couple with which mold release processing of the front face was carried out. Membranes are formed so that it may become the thickness of about 100 micrometers, and it has the wavelength of 400 morenm, and optical intensity is 1.0 mW/cm<sup>2</sup>. Ultraviolet rays were irradiated for 15 minutes and the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained.

[0131] Prepare the photopolymerization nature constituent which comes to mix the glycidyl methacrylate 30 weight section, the epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make, tradename:Epicoat 828) 100 weight section, the optical radical-polymerization-initiator (product [ made from Ciba-Geigy ], tradename:IRUGA cure 1700) 0.05 weight section, and the optical cationic-initiator (Asahi Denka Kogyo K.K. make, tradename:OPUTOMA SP-170) 2.0 weight section uniformly, and set between the PET films of a couple with which mold release processing of the front face was carried out. Membranes are formed so that it may become the thickness of about 100 micrometers, and it has the wavelength of 400nm, and optical intensity is 1.0 mW/cm<sup>2</sup>. Ultraviolet rays were irradiated for 15 minutes and the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained. Using the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer obtained as mentioned above, the laminating was carried out like the example 1 and the hardened type pressure sensitive adhesive sheet was obtained.



[0132] (Example 6) If it removed having made the blending ratio of coal of an optical cationic initiator into the 0.5 weight section, the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was produced like the example 5. In addition, it was 3.1% when the epoxy invert ratio of this optical cationic initiator was measured.

[0133] as an optical cationic initiator -- the Asahi Denka Kogyo K.K. make and tradename:SP-171 -- \*\*\*\* for the 0.5 weight sections -- if things were removed, the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer was obtained like the example 5. In addition, this epoxy invert ratio of optical cationic-initiator SP-171 is 7.0%. Using the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer obtained as mentioned above, the laminating was carried out like the example 5 and the hardened type pressure sensitive adhesive sheet was obtained.

[0134] (Example 2 of comparison) The glycidyl methacrylate 30 weight section, the epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make, tradename:Epicoat 828) 100 weight section, the optical radical-polymerization-initiator (product [ made from Ciba-Geigy ], tradename:IRUGA cure 1700) 0.05 weight section, and the optical cationic-initiator (Asahi Denka Kogyo K.K. make, tradename:OPUTOMA SP-171) 0.5 weight section are blended. The becoming photopolymerization nature constituent is formed so that a front face may serve as thickness of about 100 micrometers between the PET films of the couple by which mold release processing was carried out, and it has the wavelength of 400nm, and optical intensity is 2mW [ 1.0 //cm ]. Ultraviolet rays were irradiated for 15 minutes and the hardened type pressure sensitive adhesive sheet which consists of a monolayer was obtained.

[0135] It is JISZ about each hardened type pressure sensitive adhesive sheet obtained in examples 5 and 6 and the example 2 of comparison. According to 0237, the ordinary temperature T exfoliation force and ordinary temperature shearing adhesive strength were measured. Face adhesion. With the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of an example, a 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side is stuck on \*\* and the 1st stainless steel board as one adherend, and they are the wavelength of 365nm, and on-the-strength 25 mW/cm<sup>2</sup> from an after an appropriate time and 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side. Ultraviolet rays are irradiated for 0.5 minutes, the 2nd stainless steel board is stuck less than on ten after irradiation at a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side, and it is JIS. Z According to 0237, it was stuck by pressure. Moreover, after sticking by pressure, after recuperating oneself for seven days on 23 degrees C and the conditions of 65% of relative humidity, the ordinary temperature T exfoliation force and ordinary temperature shearing adhesive strength were measured. A result is shown in the following table 3.

[0136]

[Table 3]

	剪断接着力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	T剥離力 (kgf/25mm)
実施例 5	15. 0	2. 0
実施例 6	14. 6	2. 0
比較例 2	10. 8	1. 5

[0137] After recuperating oneself for seven days in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of the example 2 of comparison which consists of a monolayer, compared with the hardened type pressure sensitive adhesive sheet obtained in the examples 5 and 6 also in any of ordinary temperature shearing adhesive strength and T exfoliation force, it was low. For this, at examples 5 and 6, the irradiation side of light is the cure rate VB by the side of the 2nd [ of an opposite side ] hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer. It thinks because the blending ratio of coal and the kind of optical cationic initiator are chosen as mentioned above so that it may become high.

[0138]

[Effect of the Invention] In the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning invention according to claim 1, in case it sticks on an adherend, since it has sufficient initial adhesion and sufficient cohesive force, by being able to stick easily, and irradiating light and exciting the ring opening polymerization of an epoxy group, a hardening reaction advances and sufficient bond strength can be obtained by operation of adhesive polymer.

[0139] And since a hardening reaction does not advance quickly in the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer can be made to stick easily and certainly to the adherend of another side. That is, even if it lengthens time from optical irradiation to the lamination by the side of the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, the 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet can be stuck on an adherend certainly and firmly, and it becomes possible to aim at extension of a working life.

[0140] Therefore, all of the 1st and 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer can be made to be able to adhere to a front face certainly also to the adherend which has irregularity, and the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer can be certainly stiffened by irradiation of light.

[0141] Therefore, if the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning invention according to claim 1 is used, various adherends can be joined easily and firmly, and it can use suitable also for junction of a heat-resistant low adherend.

[0142] By the junction method concerning invention according to claim 8, the initial adhesion and cohesive force are used for the 2nd hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer in joining using the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention. Since light is irradiated in case it can stick on one adherend easily and a 1st hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer side is stuck on the adherend of another side after an appropriate time, it can stick on the adherend of another side easily using the 1st initial adhesion and cohesive force of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet layer, and the whole hardened type pressure sensitive adhesive sheet is certainly hardened by irradiation of light.

---

[Translation done.]